관 인 생 략

# 출 원 번 호 통 지 서

| | |
|---|---|
| 출 원 일 자 | 2021.05.20 |
| 특 기 사 항 | 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(P210339) |
| 출 원 번 호 | 10-2021-0064868 (접수번호 1-1-2021-0580865-21)<br>(DAS접근코드5A83) |
| 출원인 명칭 | 건국대학교 산학협력단(2-2004-015764-8) |
| 대리인 성명 | 김정수(9-2008-000523-0) |
| 발명자 성명 | 문두경 전성재 김영훈 양남규 윤지희 |
| 발명의 명칭 | 3,4-에틸렌디옥시사이오펜 스페이서 기반 전자 받개용 유기반도체 화합물, 이의 합성방법 및 이를 포함하는 유기전자소자 |

# 특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로 홈페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
4. 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터(☎ 1544-8080)에 문의하여 주시기 바랍니다.
※ 심사제도 안내 : http://www.kipo.go.kr-지식재산제도

# 【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【참조번호】 P210339

【출원구분】 특허출원

【출원인】

【명칭】 건국대학교 산학협력단

【특허고객번호】 2-2004-015764-8

【대리인】

【성명】 김정수

【대리인번호】 9-2008-000523-0

【포괄위임등록번호】 2016-004544-8

【발명의 국문명칭】 3,4-에틸렌디옥시사이오펜 스페이서 기반 전자 받개용 유기 반도체 화합물, 이의 합성방법 및 이를 포함하는 유기전자소자

【발명의 영문명칭】 ORGANIC SEMICONDUCTOR COMPONUND FOR ELECTRON ACCEPTOR BASED ON 3,4-ETHLENEDIOXYTHIOPHENE(EDOT) SPACER, SYNTHESIS METHOD THEREOF, AND ORGANIC ELECTRONIC DEVICE INCLUDING THE SAME

【발명자】

【성명】 문두경

【성명의 영문표기】 MOON, Doo Kyung

【주민등록번호】 600528-1XXXXXX

【우편번호】 06670

【주소】 서울특별시 서초구 효령로49길 57, 203동 802호(서초동, 서초2차이편한세상)

【발명자】

【성명】 전성재

【성명의 영문표기】 JEON, Sung Jae

【주민등록번호】 880529-1XXXXXX

【우편번호】 05029

【주소】 서울특별시 광진구 능동로 120(화양동, 건국대학교 신공학관 902호)

【발명자】

【성명】 김영훈

【성명의 영문표기】 KIM, Young Hoon

【주민등록번호】 940226-1XXXXXX

【우편번호】 10418

【주소】 경기도 고양시 일산동구 백석로 175, 709동 1203호(백석동, 백송마을7단지아파트)

【발명자】

【성명】 양남규

【성명의 영문표기】 YANG, Nam Gyu

【주민등록번호】 910515-1XXXXXX

【우편번호】 08097

【주소】 서울특별시 양천구 목동동로 50, 1220동 301호(신정동, 목동신시가지아파트12단지)

【발명자】

【성명】 윤지희

【성명의 영문표기】 YUN, Ji Hee

【주민등록번호】 960816-2XXXXXX

【우편번호】 05025

【주소】 서울특별시 광진구 자양로 143-3, 301호(자양동)

【출원언어】 국어

【심사청구】 청구

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 1415169069

【과제번호】 20193091010110

【부처명】 산업통상자원부

【과제관리(전문)기관명】 한국에너지기술평가원

【연구사업명】 신재생에너지핵심기술개발(R&D)

【연구과제명】 투명 유기태양전지 소재 및 소자 개발을 통한 제로 에너지 용 창호

【기여율】 1/2

【과제수행기관명】 건국대학교산학협력단

【연구기간】 2020.06.01 ~ 2021.05.31

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 1711109648

【과제번호】 2020R1A2C2010916

【부처명】 과학기술정보통신부

【과제관리(전문)기관명】 한국연구재단

【연구사업명】 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

【연구과제명】 실내외 양립형 광포집 기술 기반의 고성능 유기태양전지 개발

【기여율】 1/2

【과제수행기관명】 건국대학교

【연구기간】 2020.03.01 ~ 2021.02.28

【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 김정수 (서명 또는 인)

【수수료】

| | | | |
|---|---|---|---|
| 【출원료】 | 0 | 면 | 46,000 원 |
| 【가산출원료】 | 86 | 면 | 0 원 |
| 【우선권주장료】 | 0 | 건 | 0 원 |
| 【심사청구료】 | 9 | 항 | 539,000 원 |

【합계】 585,000 원

【감면사유】 전담조직(50%감면)[1]

【감면후 수수료】 292,500 원

# 【발명의 설명】

## 【발명의 명칭】

3,4-에틸렌디옥시사이오펜 스페이서 기반 전자 받개용 유기반도체 화합물, 이의 합성방법 및 이를 포함하는 유기전자소자{ORGANIC SEMICONDUCTOR COMPONUND FOR ELECTRON ACCEPTOR BASED ON 3,4-ETHLENEDIOXYTHIOPHENE(EDOT) SPACER, SYNTHESIS METHOD THEREOF, AND ORGANIC ELECTRONIC DEVICE INCLUDING THE SAME}

## 【기술분야】

【0001】본 발명은 광전변환물질 원천 소재 개발을 위해 저비용의 원가와 높은 가공성을 기반으로 좁은 밴드갭(Band gap)을 갖는 전자 받개(Electron acceptor)용 유기 단분자 소재에 관한 것으로, 자세하게는 3,4-에틸렌디옥시사이오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 스페이서(π-spacer)를 포함하는 신규 A-π-D-π-A 또는 D-π-A 구조의 설계, 합성 및 이를 적용한 고성능 비풀러렌(Non-fullerene) 유기태양전지 등의 유기전자소자에 관한 것이다.

## 【발명의 배경이 되는 기술】

【0002】전 세계적으로 고유가 및 화석연료 사용에 따른 환경오염 문제가 대두되면서 지속 가능한 친환경 에너지원에 대한 요구가 급격히 증대되고 있다. 친환경 에너지원으로는 태양광, 풍력, 수력, 파력, 지열 등이 대표적인데, 이중 태양광을 이용하여 전력을 생산할 수 있는 태양전지가 장소 구애가 가장 적고 무한한 전기 에너지원으로서 주목받고 있다. 지구 표면에 도달하는 태양에너지 $1.7\times10^5$ TW로부터 실질적으로 발굴 가능한 태양에너지 양은 600 TW인 것으로 추정된다. 이때

10% 효율을 갖는 태양광 발전소를 이용할 수 있다면 약 60 TW의 전력을 공급할 수 있다. 이는 지구의 에너지 예상 요구량 2050년 28 TW인 것과 비교하면 지속 가능한 에너지원에 대한 미래의 요구를 만족시키고도 남을 막대한 양이다.

【0003】현재 태양전지는 무기물을 이용한 1세대 결정형 실리콘 태양전지가 태양광 발전 시장의 90%를 차지하고 있다. 그러나 이는 화석연료에 비해 발전 단가가 5~20배 이상 높아 장기간의 중·대단위 발전용으로 주로 사용되며, 소재의 유한성이라는 문제점으로 인해 그 용용 가치가 제한되어 있다. 이로 인해 실리콘을 대체하는 2세대 박막형 태양전지 기술(CdTe, CIGS 등)이 급부상하였으며 나머지 10% 중 절반 이상의 시장을 점유하고 있다. 그러나 2세대 태양전지 기술 또한 일부 소재가 귀금속으로 분류되고 소자의 제작 시 진공 및 고온 공정을 통해서 반도체 박막을 형성하기 때문에 고가의 장비가 필요하다. 이러한 문제점들을 해결할 태양전지 기술로는 유기태양전지가 있다. 이는 유기물을 사용하기 때문에 용액 공정으로 대량 생산이 가능하여 태양전지의 단가를 낮출 수 있으며 기계적 유연성, 디자인의 용이성, 다양성으로 의류, 휴대용 전기·전자 제품 등 응용 가능성이 무궁무진하여 차세대 태양전지로 주목받고 있다.

【0004】유기태양전지 실용화를 위해서는 태양전지의 고효율, 고안정성, 대면적화 및 모듈화 등을 구현할 수 있는 인쇄 가능한 광활성층 소재 개발이 매우 중요한 선결과제이다. 이중에서도 단연, 유기태양전지의 고효율이 반드시 이루어져야 한다. 저온 용액 공정이 가능한 고용해성 고성능(고효율 및 고안정성) 소재 개발만으로도 생산 단가를 획기적으로 낮출 수 있으며 기술적인 문제들을 연쇄적으로 해

결할 수 있다. 최근 유기태양전지는 광활성층 전자 받개 물질의 종류에 따라서 풀러렌계와 비풀러렌계 유기태양전지로 나뉜다. 2019년 12월 현재까지 유기태양전지 효율은 풀러렌계의 경우 NREL(National Renewable Energy Laboratory) 인증 기준으로 HKUST에서 인증받은 11.5%가 세계 최고이며, 비풀러렌계의 경우 SJTU/BUAA에서 인증받은 18.2%로 풀러렌계 보다 높은 세계 최고 효율을 기록하고 있다. 지금의 수준까지 발전하는데 풀러렌계 유기태양전지가 약 15년 이상 걸린 데 반해 비풀러렌계 유기태양전지는 불과 5년 채 걸리지 않았다. 또한, 유기태양전지의 안정성 측면에서도 비풀러렌계가 풀러렌계보다 우수한 것으로 보고되고 있어 고성능 비풀러렌 유기태양전지 개발이 급속도로 이루어지고 있다.(Nature Communication, 2016, 7, 11585, Nature Materials, 2017, 16, 363-369). 대표적으로 풀러렌계 유기태양전지에서 세계 최고 효율을 나타내고 있는 유사유도체, PCE11의 경우 대기 중에서 5일의 노화를 거칠 시 번-인(Burn-in) 현상이 나타나 급속도로 효율이 약 39% 감소하는 것을 볼 수 있다(Nature Communications, 2017, 8, 14541). 반면 비풀러렌계의 경우 5일 노화 후에도 효율이 15% 채 감소 되지 않았다.

**【선행기술문헌】**

**【비특허문헌】**

**【0005】(비특허문헌 0001)** Nature Communication, 2016, 7, 11585, Nature Materials, 2017, 16, 363-369

**【발명의 내용】**

**【해결하고자 하는 과제】**

【0006】본 발명자들은 고성능 전자 받개용 유기 반도체 개발을 위해 인접하는 단위체간 강한 수소 결합을 유발하여 백본의 높은 평면성을 유지하고 효과적으로 밴드갭을 줄이는 동시에 up-shifted LUMO 에너지 준위를 가질 수 있도록 3,4-에틸렌디옥시사이오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT)의 스페이서로서 활용법을 제공하고자 한다. 특히, 합성 복잡성 측면에서 우위를 갖는 합성법을 고안하여 이를 활용한 효율적인 분자 설계, 합성 및 유기태양전지 응용이 가능하도록 하고자 한다. 궁극적으로는 합성 단계 및 정제 수를 줄이고 전체 수율을 증가시켜 전자 주개용 소재보다 상대적으로 비싼 비풀러렌계 소재들을 대체하고자 한다.

【0007】본 발명은 A-π-D-π-A 또는 D-π-A 구조에서 D는 인다세노플루오렌(IFL, indacenofluorene), 인다세노디사이오펜 (IDT, indacenodithiophene), 인다세노디시에노사이오펜 (IDTT, indacenodithienothiophene) 등과 같이 평면성 및 용해도가 우수한 전자 주개 특성을 지닌 유도체들을, A는 말론나이트릴(malononitrile)이 치환된 인덴(indene) 등과 같이 전자를 강하게 끌어당길 수 있는 엔드 그룹(end group) 역할이 가능한 유도체들로 설계하고 이와 같은 기본 주쇄에서 π을 3,4-에틸렌디옥시사이오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT)으로 도입하여 인접하는 단위체간 강한 수소 결합을 유발하여 백본의 높은 평면성을 유지하고 효과적으로 밴드갭을 줄이는 동시에 up-shifted LUMO 에너지 준위를 갖는 다양한 전자 받개 특성을 지닌 저비용 및 고성능 유기반도체 단분자를 개발하는 것을 목적으로 한다.

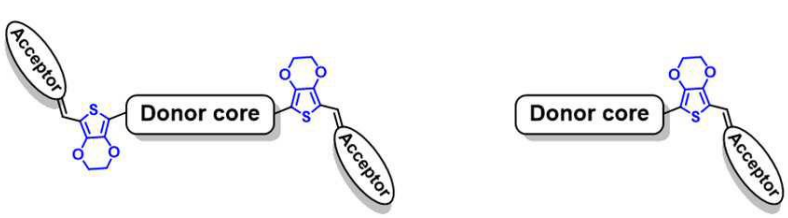
【0008】또한 본 발명은 상기 신규 A-π-D-π-A 또는 D-π-A 구조들에 3,4-에틸렌디옥시사이오펜을 스페이서로서 활용하기 위해 보다 합리적인 합성 루트를 제안함으로써 효율적인 유기반도체 단분자 설계 및 합성을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【0009】또한 본 발명은 상기 신규 개발한 A-π-D-π-A 또는 D-π-A 구조를 갖는 전자 받개용 유기반도체들의 물리적, 광학적 특성 및 배향성을 조사 및 분석하여 제공하는 것을 목적으로 한다. 그 중 일부는 유기태양전지 소자 제작 및 평가를 통해 저비용 및 고효율 유기태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**【과제의 해결 수단】**

【0010】상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 π로서 3,4-에틸렌디옥시사이오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 스페이서 기반으로 신규 설계된 A-π-D-π-A 또는 D-π-A 기본 주쇄에 다양한 D 또는 A를 도입하여 하기 구조식 1로 표시되는 구조의 단분자를 합성하는 방법을 제공한다. 특히, 보다 합리적인 합성 루트를 제시함으로써 3,4-에틸렌디옥시사이오펜 스페이서의 효율적이고 유연한 활용이 가능하다.

【0011】[구조식 1]

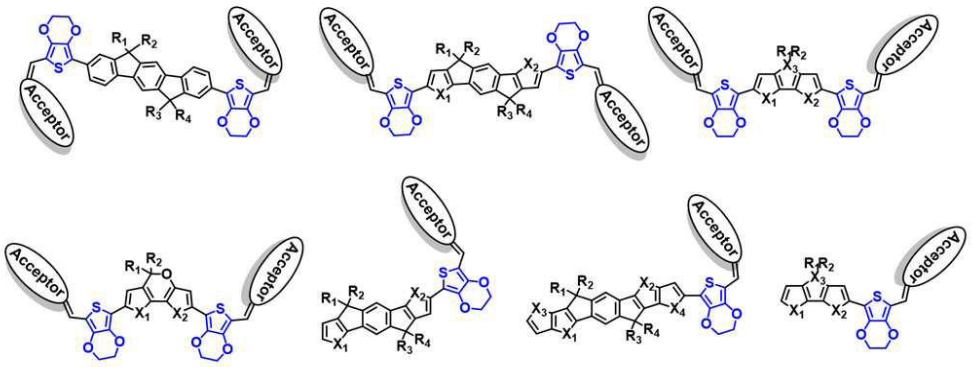



【0012】

【0013】구조식 1에 있어서, D는 인다세노플루오렌 (IFL,

indacenofluorene), 인다세노디사이오펜 (IDT, indacenodithiophene), 인다세노디시에노사이오펜 (IDTT, indacenodithienothiophene) 등과 같이 평면성 및 용해도가 우수하고 상대적으로 전자 주개 역할을 하는 유도체이다. A는 말론나이트릴(malononitrile)이 치환된 인덴(indene) 등과 같이 전자를 강하게 끌어당길 수 있는 엔드 그룹(end group)으로서 역할이 가능한 유도체이다. 본 발명에서 제시하는 각각의 D와 A를 포함하는 기본 주쇄는 구조식 2와 또는 구조식 3과 같이 확장될 수 있다.

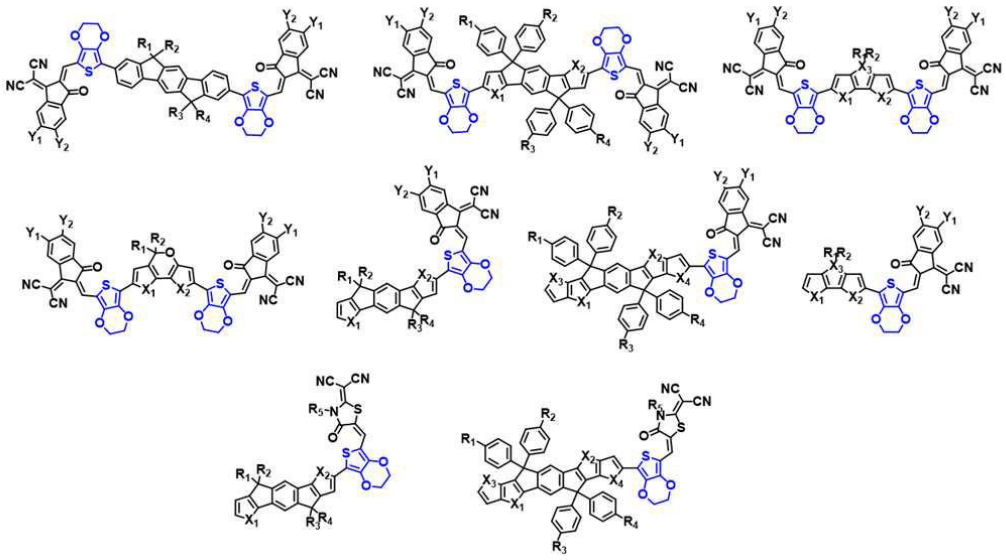
【0014】[구조식 2]



【0015】

【0016】[구조식 3]

【0017】

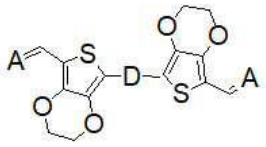


【0018】더욱 자세하게는 구조식 1~3에서 D는 IFL, IDT, IDTT, 사이클로펜타디사이오펜 (CPDT, cyclopentaditiophene), 디시에노피란(DTP, dithienopyran)등과 같이 평면성 및 용해도가 우수하고 상대적으로 전자 주개 역할을 하는 유도체이다. A는 말론나이트릴(malononitrile)이 치환된 인덴(indene), 로다닌(rhodanine) 등과 같이 전자를 강하게 끌어당길 수 있는 엔드 그룹(end group)으로서 역할이 가능한 유도체이다. 이때, $X_1$ 내지 $X_4$는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 C-$R_1$,$R_2$, Si-$R_1$,$R_2$, N-$R_1$, O, S, Se, Te 등 이다. $Y_1$ 과 $Y_2$는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H, F, Cl, Br, I 등 이다. $R_1$ 내지 $R_5$는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기;

치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.

【0019】 요컨대, 상기 구조식 1 중 A-π-D-π-A 구조에 대응하는 전자 받개용 유기반도체 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

【0020】 [화학식 1]

【0021】 


【0022】 (상기 화학식 1에서,

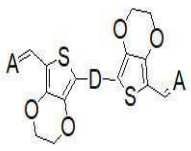
【0023】 D는 $R_1$ 내지 $R_4$로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 이상의 치환기로 치환된 인다세노플루오렌(IFL, indacenofluorene), 인다세노디사이오펜(IDT, indacenodithiophene), 인다세노디시에노사이오펜(IDTT, indacenodithienothiophene), 사이클로펜타디사이오펜(CPDT, cyclopentaditiophene) 및 디시에노피란(DTP, dithienopyran)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종의 전자 도너(donor)이고,

【0024】A는 말론니트릴(malononitrile)이 치환된 인덴(indene) 및 로다닌(rhodanine)으로 구성되는 군에서 선택되는 1 이상인 전자 받개(acceptor)분자이며,

【0025】상기 $R_1$ 내지 $R_4$는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 이상이며 인접한 2개의 치환기가 축합고리를 형성하거나 형성하지 않음).

【0026】그리고, 상기 구조식 1 중 D-π-A 구조에 대응하는 전자 받개용 유기반도체 화합물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

【0027】[화학식 2]

【0028】 

【0029】(상기 화학식 2에서,

【0030】D는 $R_1$ 내지 $R_4$로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 이상의 치환기로 치환된 인다세노플루오렌(IFL, indacenofluorene), 인다세노디사이오펜(IDT, indacenodithiophene), 인다세노디시에노사이오펜(IDTT, indacenodithienothiophene), 사이클로펜타디사이오펜(CPDT, cyclopentaditiophene) 및 디시에노피란(DTP, dithienopyran)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종의 전자 도너(donor)이고,

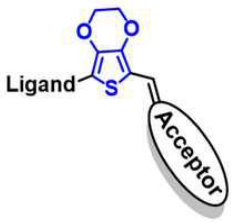
【0031】A는 말론니트릴(malononitrile)이 치환된 인덴(indene) 및 로다닌(rhodanine)으로 구성되는 군에서 선택되는 1 이상인 전자 받개(acceptor)분자이며,

【0032】상기 $R_1$ 내지 $R_4$는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 이상이며 인접한 2개의

치환기가 축합고리를 형성하거나 형성하지 않음).

【0033】또한, 구조식 4에서와 같이 상기 신규 A-π-D-π-A 또는 D-π-A 구조를 갖는 전자 받개용 유기반도체를 합성할 때 3,4-에틸렌디옥시사이오펜 스페이서를 도입하기 위해 보다 합리적인 합성 루트를 제안함으로써 효율적이고 유연한 활용이 가능하다.

【0034】[구조식 4]

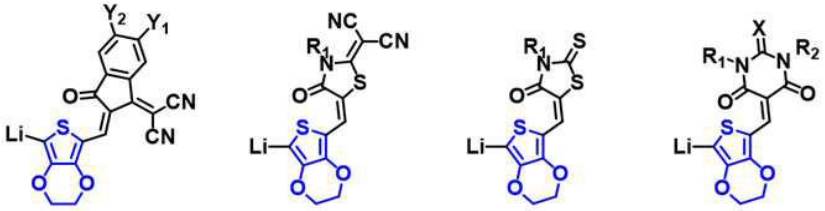



【0035】

【0036】구조식 4에 있어서, π는 3,4-에틸렌디옥시사이오펜이고 Ligand(Li)로는 H, Cl, Br, I, OTf 등 이다. A는 말론나이트릴(malononitrile)이 치환된 인덴(indene), 로다닌(rhodanine) 등과 같이 전자를 강하게 끌어당길 수 있는 엔드그룹(end group)으로서 역할이 가능한 유도체이다.

【0037】더욱 자세하게는, 하기 구조식 5와 같은 유도체다. 특히 A로는 에탄올과 같은 알코올 용매에 잘 용해되어야 하며 염기 없이도 친핵성 첨가 반응이 개시될 정도로 활성 수소의 전자 환경이 결핍되어야 한다.

【0038】[구조식 5]



【0039】

【0040】구조식 5에 있어서, X는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 O, S 이다. $Y_1$ 과 $Y_2$는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 H, F, Cl, Br, I 등 이다. $R_1$ 과 $R_2$는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된  헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택되거나 인접한 2개의 치환기는 축합고리를 형성할 수 있다.

【0041】A-π-D-π-A 또는 D-π-A 구조의 3,4-에틸렌디옥시사이오펜 스페이서 기반 전자 받개용 신규 유기반도체 단분자들의 제조방법은 1) 상기 구조식 1 내지 3로 표시되는 각각의 화합물들을 용매에 용해시켜 혼합용액을 제조하는 단계;

2) 상기 혼합용액에 착화합물 촉매 및 조촉매를 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; 3) 상기 혼합물을 가열하여 C-C 커플링 시키는 단계; 4) 실리카겔 담지된 컬럼크로마토그래피를 통해 부산물 및 불순물을 정제하는 단계; 5) 메탄올 및 에탄올에 침전시켜 필터 및 수거하는 단계; 등 을 포함할 수 있다.

【0042】 상기 단계 1)의 용매는 톨루엔, 톨루엔과 테트라하이드로퓨란(1:1 vol%), 톨루엔과 디메틸포름아마이드(1:10 vol%), 클로로벤젠 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

【0043】 상기 단계 2)의 착화합물 촉매는 $Pd(PPh_3)_4$, $Pd(dba)_2$ 및 $Pd_2(dba)_3$ 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 조촉매는 $P(o\text{-}tolyl)_3$, $pph_3$, 및 $Pcy_3HBF_4$ 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

【0044】 상기 단계 3)의 가열 온도는 80 내지 180℃의 온도에서 수행될 수 있다.

【0045】 상기 단계 4)의 컬럼 정제는 전개액으로 헥산, 에틸아세테이트, 디클로로메탄, 디클로로프로판, 클로로포름을 단일 또는 혼합하여 수행될 수 있다.

【0046】 상기 단계 5)의 경우에 따라서 침전 없이 수행될 수 있다.

【0047】 또한, 본 발명의 상기 단분자들은 유기 전도체, 예를 들어 전계 효과 트랜지스터 및 페로브스카이트 태양전지의 전하 수송층, 유기 발광 다이오드, 평면 스크린 및 터치 스크린에서 전하 주입층 및 ITO 평탄화층, 정전기 방지막, 인쇄 회로 및 커패시터로서 사용될 수 있으며, 이에 한정되지 않는다.

【0048】또한, 본 발명의 상기 고분자는 특히 전자 받개로서, 이를 포함하는 유기태양전지를 제공한다.

【0049】구체적으로, 상기 유기태양전지의 제조방법은 1) 제1전극을 준비하는 단계; 2) 상용 또는 문헌에 보고된 고분자와 개발된 단분자를 이성분으로 활용하거나 상용 또는 문헌에 보고된 고분자와 단분자 조합에 개발된 단분자를 추가하여 삼성분으로 활용하여 유기용매에 녹여 혼합용액을 제조하는 단계; 3) 제1전극 위에 상기 혼합용액을 코팅하고 건조하여 광활성층을 형성하는 단계; 4) 광활성층 위에 제2전극을 형성하는 단계; 를 포함할 수 있다. 1)과 2) 그리고 3)과 4), 각 단계 사이에는 정공수송층 및 전자수송층을 제조 및 코팅하고 건조하여 층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 유기태양전지 소자 구조는 전형적인 구조(Conventional structure) 혹은 역 구조(Inverted structure) 모두 가능하다.

【0050】상기 단계 2)의 광활성층은 상기 구조식 1 내지 3로 표시되는 단분자와 상용 또는 문헌에 보고된 PBDB-T(CAS NO: 1415929-08-4), PM6(CAS NO: 1802013-83-7), BTP-BO-4Cl (CAS NO: 2447642-41-1), IDIC(CAS: 1883441-92-6), ITIC-4F(CAS: 2097998-59-7), Y6(CAS: 2304444-49-1) 등 다양한 고분자 및 비풀러렌 유도체들과 벌크헤테로정션(Bulkheterojunction)으로 형성되는 것을 특징으로 하며, 이에 한정되지 않는다.

**【발명의 효과】**

【0051】본 발명자들은 연구 끝에 효율적인 전자 주개용 물질로서 잘 알려진 PBDB-T (CAS NO: 1415929-08-4) 고분자와 최적의 HOMO (High Occupied Molecular

Orbital) 오프셋 (offset) 에너지를 가지도록 하였으며 광학적으로 상호보완성을 갖도록 하였다. 합성된 단분자들의 구조적, 광학적, 전기화학적 특성들을 체계적으로 분석하였으며, 그 중 일부는 유기태양전지 소자를 제작하여 10% 이상의 효율을 달성하였다. 추가적으로, 고성능 조합인 PM6 (CAS NO: 1802013-83-7)와 BTP-BO-4Cl (CAS NO: 2447642-41-1)의 삼성분 물질로서 신규 개발한 3,4-에틸렌디옥시사이오펜 스페이서 기반 전자 받개용 유기반도체들을 도입하여 유기태양전지를 제작한 결과, 최대 15.2%의 고효율을 달성할 수 있었다. 다시 말하면, 분자 설계 관점에서는 3,4-에틸렌디옥시사이오펜 스페이서를 비풀러렌 유도체 개발에 보다 효율적으로 활용하는 방법을 제안하고 있으며, 결과적으로 비용 절약적인 측면이 있다. 또한, 기존에 잘 알려지지 않은 D-π-A 구조 또는 A-D-π-A와 같은 구조의 비풀러렌 유도체 설계와 합성에 용이한 기술이며, 이를 통해 합성된 물질이 삼성분으로서 활용되었을 때 가장 높은 성능을 나타낸 것으로 볼 때 기술의 잠재적인 가치가 매우 높다. 따라서 본 발명은 3,4-에틸렌디옥시사이오펜 스페이서 기반 전자 받개용 유기반도체의 효율적인 설계 및 합성 방법의 우수성과 효과를 증명하기에 이상적이다.

【0052】본 발명의 단분자들은 3,4-에틸렌디옥시사이오펜 (3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT)을 스페이서로 도입하여 상용 또는 문헌에 보고된 로우 밴드갭 비풀러렌 유도체들에 비해 밴드갭이 작고 동시에 up-shifted LUMO 에너지 준위 형성이 가능하여 상대적으로 넓은 밴드갭을 갖는 고분자와 유기태양전지 제작 시 높은 개방전압과 단락전류밀도를 얻게된다. 심지어, 스페이서와 인접하는

모이어티 간 높은 수소 결합을 유발하여 백본의 평면성을 증가시켜 전하 이동 특성을 향상 시키기에 이상적인 구조를 가질 수 있다. 이를 개발하는 과정 중에 3,4-에틸렌디옥시사이오펜 스페이서를 보다 효율적으로 활용할 수 있는 합리적인 합성 루트를 제안했다. 이에 따라 동 타겟 물질 개발 시 합성의 단계 수, 수율, 및 순도 측면에서 우위를 가져 상대적으로 가격 경쟁력을 가질 수 있어 대량 생산에 용이하다. 이는 롤투롤(roll-to-roll) 공정에 적합한 소재로서 차세대 유기태양전지 실용화에 유용하게 이용될 수 있는 장점이 있다.

【0053】본 발명에 따르면 3,4-에틸렌디옥시사이오펜 스페이서 기반 신규 A-π-D-π-A 또는 D-π-A 구조들은 기본 주쇄의 다양한 특성을 가진 D 또는 A와 결합된다. 이때 D 또는 A의 구조나 사이드 체인(R)을 적절하게 선택하여 도입 시, 높은 용해도와 평면성을 바탕으로 우수한 광학적 및 전기화학적 특성을 가진 전자 받개용 단분자를 얻을 수 있다. 본 발명에서 합성된 단분자는 상용 또는 문헌에 보고된 도너 고분자와 이성분을 구성하거나 상용 또는 문헌에 보고된 도너 고분자 및 단분자 조합에 삼성분으로 도입되어 벌크헤테로정션 구조의 광활성층 물질로 이용될 수 있고, 고성능 유기태양전지를 제공할 수 있다.

【0054】또한, 본 발명은 개발한 물질들의 구조-성질 관계 측면에서 물리적, 광학적, 전기화학적 특성 및 배향성 등을 면밀히 조사 및 분석하여 상기 언급한 효과들과 태양전지특성의 상관성에 대한 정보를 투명하게 제공한다.

【0055】마지막으로, 주목할만하게도 D-π-A 구조의 IDTT-ED-2F 경우 이성분에서는 약 1%의 가장 저조한 효율을 나타냈지만 삼성분에서 가장 높은 15.2%의 효

율을 나타냈다. 이를 비추어 볼 때 아직 연구되지 않은 D-π-A 구조뿐만 아니라 A-D-π-A 또는 A1-D-π-A2와 같이 다양한 형태들을 갖는 비대칭형 유기 단분자들의 잠재적인 응용 가치가 매우 높아, 이를 탐구하도록 방아쇠를 당기는 역할을 할 것으로 기대된다.

**【도면의 간단한 설명】**

【0056】도 1은 본 발명의 일 실시예 1 내지 4로서 구조식 1 내지 3과 관련된 3,4-에틸렌디옥시사이오펜 기반 단분자, R1-M2 (IFL-ED-4F)와 R1-M4 (IDT-ED-4F)의 전형적인 합성 루트 R1에 대한 그림이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예 5 내지 10으로서 구조식 1 내지 5와 관련된 3,4-에틸렌디옥시사이오펜 기반 단분자, R2-M2 (IDT-ED-4F), R2-M3 (IDTT-ED-2F), 그리고 R2-M5 (DTP-ED-4F)의 합리적인 합성 루트 R2에 대한 그림이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예 1로서 R1-M1의 $^{1}H$ NMR에 대한 그림이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예 2로서 R1-M2 (IFL-ED-4F)의 $^{1}H$ NMR에 대한 그림이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예 2로서 R1-M2 (IFL-ED-4F)의 $^{13}C$ NMR에 대한 그림이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예 3로서 R1-M3의 $^{1}H$ NMR에 대한 그림이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예 3로서 R1-M3의 $^{13}C$ NMR에 대한 그림이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예 4로서 R1-M4 (IDT-ED-4F)의 $^{1}H$ NMR에 대한 그림이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예 6로서 R2-M2 (IDT-ED-4F)의 $^{1}H$ NMR에 대한 그림이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예 6로서 R2-M2 (IDT-ED-4F)의 $^{13}C$ NMR에 대한 그림이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예 4와 6에 대해 각 합성 경로 (R1 및 R2)에서 얻은 컬럼 정제 전 및 뒤에 얻은 IDT-ED-4F의 TLC 데이터 대한 그림이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예 4와 6에 대해 각 합성 경로 (R1 및 R2)에서 얻은 컬럼 정제 후 IDT-ED-4F의 MALDI-TOF 데이터 대한 그림이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예 7로서 R2-M3 (IDTT-ED-2F)의 $^{1}H$ NMR에 대한 그림이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예 7로서 R2-M3 (IDTT-ED-2F)의 $^{13}C$ NMR에 대한 그림이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예 9로서 R2-M5 (DTP-ED-4F)의 $^{1}H$ NMR에 대한 그림이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예 9로서 R2-M5 (DTP-ED-2F)의 $^{13}C$ NMR에 대한 그림이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예 12로서 methoxy (in / out), dimethoxy 및 3,4-ethylenedioxy로 치환 된 티오펜 스페이서 단위 기반 π-A 구조의 DFT 결과 : Me(in/out)OT-2F, DMOT-2F 및 EDOT-2F 대한 그림이다.

도 18은 본 발명의 일 실시예 12로서 π-A 구조의 계산된 ESP 표면 : (a) Me

(in) OT-2F, (b) Me (out) OT-2F, (c) DMOT-2F 및 (d) EDOT-2F 대한 그림이다.

도 19는 본 발명의 일 실시예 12로서 상단보기, LUMO 및 HOMO 전자 구름, EDOT 브리지 NFA의 최적화 된 형상에 대한 측면보기 : (a) IFL-ED-4F, (b) IDT-ED-4F 및 (c) IDTT-ED-2F 대한 그림이다.

도 20은 본 발명의 일 실시예 12로서 EDOT 브리지 NFA의 계산된 ESP 표면: (a) IFL-ED-4F, (b) IDT-ED-4F 및 (c)에 대한 2 면체 각도 (Θ1, Θ2, Θ3 및 Θ4) 및 쌍극자 모멘트가있는 평면도 IDTT-ED-2F 대한 그림이다.

도 21은 본 발명의 일 실시예 13로서 EDOT 브리지 NFA(IFL-ED-4F, IDT-ED-4F 및 IDTT-ED-2F)에 대한 TGA 곡선 대한 그림이다.

도 22는 본 발명의 일 실시예 13로서 EDOT 브리지 NFA(IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F)에 대한 DSC 곡선 대한 그림이다.

도 23은 본 발명의 일 실시예 13로서 EDOT 브리지 NFA(IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F)에 대한 UV-vis 흡수 스펙트럼, CV 곡선 및 에너지 밴드 다이어그램 : (a) 클로로포름의 평균 몰 흡수 계수 (10-5M 클로로포름 용액을 사용하여 측정), (b) 클로로포름 용액의 UV-vis 흡수 스펙트럼 박막 대 박막, (c) 박막의 CV 곡선 그림이다.

도 24는 본 발명에서 사용된 커머셜 물질들에 대한 (a) UV-vis 흡수 스펙트럼 및 (b) PBDB-T, PM6 및 BTP-BO-4Cl의 에너지 밴드 다이어그램 그림이다.

도 25는 본 발명의 일 실시예 14로서 EDOT 브리지 NFA(IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F)에 대한 (a, c) 최적화 된 혼합 장치의 JV 및 (b, d) EQE 곡선

: (a, b) PBDB-T : IFL-ED-4F, PBDB-T : IDT-ED-4F 및 PBDB- T : IDTT-ED-2F 및 (c, d) PM6 : BTP-BO-4Cl, PM6 : IFL-ED-4F : BTP-BO-4Cl, PM6 : IDT-ED-4F : BTP-BO-4Cl 및 PM6 : IDTT-ED-2F : BTP-BO-4Cl 그림이다.

도 26은 본 발명의 일 실시예 15로서 EDOT 브리지 NFA(IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F)에 대한 (a) D1 : A2 : A1 혼합에 기초한 삼원 혼합 시스템의 이상적인 전하 전달 메커니즘 다이어그램; 화살표는 전하 캐리어 이동 및 수송의 가능한 경로를 나타냅니다. (b)이 연구에서 PM6 : IFL-ED-4F : BTP-BO-4Cl, PM6 : IDT-ED-4F 및 PM6 : IDTT-ED-2F의 삼원 혼합 시스템에 대한 에너지 레벨 밴드 다이어그램. (c) PM6의 원시 필름 및 PM6 : BTP-BO-4Cl, PM6 : IFL-ED-4F : BTP-BO-4Cl, PM6 : IDT-ED-4F : BTP의 최적화 된 블렌드 필름에 대한 광 발광 (PL) 스펙트럼 -BO-4Cl 및 PM6 : IDTT-ED-2F : BTP-BO-4Cl (530nm에서 여기 됨) 그림이다.

도 27은 본 발명의 일 실시예 15로서 EDOT 브리지 NFA(IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F)에 대한 원시 (PBDB-T, IFL-ED-4F, IDT-ED-4F 및 IDTT-ED-2F) 및 최적화 된 블렌드 (PBDB-T : IFL-ED-4F, PBDB-T : IDT-ED)의 정규화 된 PL 스펙트럼 -4F, PBDB-T : IDTT-ED-2F) : 샘플은 각각 (a, b) 530 nm 및 (c, d) 630 nm에서 여기됨. 그림이다.

도 28은 본 발명의 일 실시예 15로서 EDOT 브리지 NFA(IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F)에 대한 원시 (IDTT-ED-2F 및 PC71BM) 및 최적화 된 블렌드 (IDTT-ED-2F : PC71BM)의 정규화 된 PL 스펙트럼 : 샘플은 각각 (a) 530 nm 및 (b) 630 nm에서 여기됨. 그림이다.

도 29는 본 발명의 일 실시예 15로서 EDOT 브리지 NFA(IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F)에 대한 원시 (PM6 및 BTP-BO-4Cl) 및 최적화 된 블렌드 (PM6 : BTP-BO-4Cl, PM6 : IFL-ED-4F : BTP-BO-4Cl, PM6 : IDT-ED-4F : BTP-)의 정규화 된 PL 스펙트럼 BO-4Cl 및 PM6 : IDTT-ED-4F) : 샘플은 각각 (a, b) 530 nm 및 (c, d) 630 nm에서 여기됨. 그림이다.

도 30은 본 발명의 일 실시예 15로서 EDOT 브리지 NFA(IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F)에 대한 최적화 된 블렌드의 J1 / 2-V 플롯 : (a) 정공 전용 및 (b) PBDB-T : IFL-ED-4F, PBDB-T : IDT-ED-4F 및 PBDB-T 용 전자 전용 장치 : IDTT-ED-2F; (c) 홀 전용 및 (d) PM6 : BTP-BO-4Cl, PM6 : IFL-ED-4F : BTP-BO-4Cl, PM6 : IDT-ED-4F : BTP-BO-4Cl 용 홀 전용 장치 및 PM6 : IDTT-ED-2F : BTP-BO-4Cl 그림이다.

도 31은 본 발명의 일 실시예 16로서 EDOT 브리지 NFA(IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F)에 대한 최적화 된 블렌드를위한 AFM height (a-c, g-j) 및 phase (d-f, k-n) 이미지 (5 ㎛ × 5 ㎛) : (a, d) PBDB-T : IFL-ED-4F, ( b, e) PBDB-T : IDT-ED-4F, (c, f) PBDB-T : IDTT-ED-2F, (g, k) PM6 : BTP-BO-4Cl, (h, l) PBDB-T : IFL-ED-4F : BTP-BO-4Cl, (i, m) PBDB-T : IDT-ED-4F : BTP-BO-4Cl, (j, n) PBDB-T : IDTT-ED-2F : BTP -BO-4Cl 그림이다.

도 32는 본 발명의 일 실시예 16로서 EDOT 브리지 NFA(IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F)에 대한 IDTT-ED-2F : PC71BM 블렌드 필름의 AFM (a) height 및 (b) phase 이미지 (5㎛ × 5㎛) 그림이다.

도 33은 본 발명의 일 실시예 16로서 EDOT 브리지 NFA(IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F)에 대한 PM6 : IDTT-ED-2F : BTP-BO-4Cl 블렌드 필름의 AFM (a, b) height 및 (c, d) phase 이미지 (5 ㎛ × 5 ㎛) (b, d) 20 중량 % IDTT-ED-2F 그림이다.

도 34는 본 발명의 일 실시예 17로서 EDOT 브리지 NFA(IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F)에 대한 (a) IFL-ED-4F, IDT-ED-4F 및 IDTT-ED-2F에 대한 원시 EDOT 브리지 NFA에 대한 X-선 회절 (XRD) 프로파일, (b) PBDB-T : IFL-ED-4F, PBDB-T : IDT-ED-4F, PBDB-T : IDTT-ED-2F 최적화 된 바이너리 블렌드 및 (c) PM6 : BTP-BO-4Cl (참조), PM6 : IFL-ED-4F : BTP-BO-4Cl, PM6 : IDT-ED-4F : BTP-BO-4Cl 및 PM6 : IDTT-ED-2F : BTP-BO-4Cl 최적화 된 삼원 혼합 필름 그림이다.

도 35는 본 발명의 일 실시예 17로서 EDOT 브리지 NFA(IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F)에 대한 (a) IFL-ED-4F, IDT-ED-4F 및 IDTT-ED-2F 용 원시 NFA, (b) PBDB-T : IFL-ED-4F, PBDB-T : IDT-ED-4F, PBDB-T : IDTT-ED-2F 최적화 된 바이너리 블렌드 및 (c, d, e) PM6 : BTP-BO-4Cl (참조), PM6 : IFL-ED-4F : BTP-BO-4Cl, PM6 : IDT-ED-4F : BTP-BO-4Cl 및 PM6 : IDTT-ED-2F : BTP-BO-4Cl 최적화 된 삼원 혼합 필름 out-of-plane (OOP) 그림이다.

도 36은 본 발명의 일 실시예 17로서 EDOT 브리지 NFA(IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F)에 대한 원시 IDT-ED-4F 필름의 2D-GIWAXS 패턴 그림이다.

도 37은 본 발명의 일 실시예 17로서 EDOT 브리지 NFA(IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F)에 대한 out-of-plane (OOP)에서 PM6 폴리머에 대한 XRD 프로파

일 그림이다.

## 【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0057】본 발명은 구조식 1 내지 5에서 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함하는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

【0058】본 발명에서는 3,4-에틸렌디옥시사이오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 기반 전자 받개용 유기반도체의 설계 및 합성에 관한 것으로 신규 A-π-D-π-A 또는 D-π-A 구조의 단분자, 총 4종을 합성하였다. 모든 반응은 질소 분위기 하에서 수행되었다. 광활성층 도너 고분자 및 억셉터의 경우 PBDB-T, PM6, 및 BTP-BO-4Cl을 사용하였으며 중국의 Solarmer Inc.에서 구입 후 정제 없이 사용되었다. 이외의 달리 언급되지 않는 한, 모든 화학물질들은 TCI에서 구입 후 정제 없이 사용되었다.

【0059】<실시예 1> 모노머 R1-M1의 합성

【0060】모노머 R1-M1: 7,7'-(6,6,12,12-테트라옥틸-6,12-디하이드로인데노[1,2-b]플루오렌-2,8-디일)비스(2,3-디하이드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5-카르브알데히드)의 제조 [도 1 참고]

【0061】Schlenk 플라스크에서 IFL 코어 (143.3 mg, 0.15 mmol)와 7-브로모-2,3-디하이드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5-카르브알데히드 (74.7 mg, 0.30 mmol)을 넣고 건조한 톨루엔 (11 ml)에 용해시켰다. $N_2$로 15분간 탈기한 후 $Pd(PPh_3)_4$ (10 mol%)와 2M $K_2CO_3$ (5 ml)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 가열하고 $N_2$ 분위기 하에서 48시간 동안 90℃에서 교반 하였다. 반응이 완료되면 반응 혼합물을 물에 붓고 디클로로메탄 (MC)으로 추출하였다. 유기상을 분리하고 황산마그네슘으로 건조 시켰다. 감압 하에서 용매를 제거한 후, 잔류물을 헥산 (Hxn)/MC = 1/1 (v/v)을 전개액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 145.5 mg의 R1-M1이 황색 고체로 얻어졌다 (93.3 % 수율). 1H NMR (400MHz, CDCl3) : δ (ppm) = 9.96 (s, 2H), 7.83 (d, 2H), 7.77-7.74 (m, 4H), 7.62 (s, 2H), 4.46 (m, 8H), 2.05-2.03 (m, 8H), 1.16-1.06 (m, 32H), 0.79-0.76 (m, 16H), 0.67 (m, 12H). [도 3 참고].

**【0062】<실시예 2> 단분자 R1-M2 (IFL-ED-4F)의 합성**

【0063】단분자 R1-M2 (IFL-ED-4F): 2,2'-((2Z,2'Z)-(((6,6,12,12-테트라옥틸-6,12-디하이드로인데노[1,2-b]플루오렌-2,8-디일)비스(2,3-디히드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-7,5-디일))비스(메타닐릴리덴))비스(5,6-디플루오로-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로노니트릴의 제조 [도 1 참고]

【0064】2F-IC (242 mg, 1.05 mmol) 및 R1-M1 (145.5 mg, 0.14 mmol)을 클로로포름 (20 mL)과 피리딘 (0.4 mL)의 용매 혼합물에 첨가했다. 반응을 65℃의 오일 배스에 고 밤새 교반했다. 혼합물을 용리액으로 클로로포름 (CF)을 사용하여 실리

카겔 컬럼 크로마토그래피로 직접 정제하여 170 mg의 R1-M2 (IFL-ED-4F)를 청 흑색 분말 (83% 수율)을 얻었다. 1H NMR (400MHz, CDCl3) : δ (ppm) = 9.10 (s, 2H), 8.55-8.51 (m, 2H), 8.11-8.08 (d, 2H), 7.94 (s, 2H), 7.85-7.83 (m, 2H), 7.74-7.66 (m, 4H), 4.63-4.52 (m, 8H), 2.12-2.11 (m, 8H), 1.24-1.08 (m, 32H), 0.83-0.70 (m, 16H), 0.62 (m, 12H). 13C NMR (100MHz, CDCl3) : δ (ppm) = 205.2, 192.78, 186.46, 169.8, 155.3, 153.2, 152.0, 151.4, 143.5, 138.1, 132.1, 127.1, 121.8, 114.8, 114.6, 113.5, 106.3, 105.8, 89.0, 88.6, 84.7, 80.4, 68.1, 66.0, 64.4, 55.2, 43.4, 40.5, 31.8, 29.2, 22.6, 15.4, 14.1. MS (MALDI-TOF) m/z : $C_{90}H_{90}F_4N_4O_6S_2$에 대한 계산치 : 1463.85; 1462.15를 찾았다. [도 4 및 5 참고].

**【0065】<실시예 3> 모노머 R1-M3의 합성**

【0066】 모노머 R1-M3: 7,7'-(4,4,9,9-테트라키스(4-헥실페닐)-4,9-디하이드로-s-인다세노 [1,2-b:5,6-b']디티오펜-2,7-디일)비스(2,3-디히드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5-카르브알데히드)의 제조 [도 1 참고]

【0067】 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 IDT 코어 (209.6 mg, 0.17 mmol), 7-브로모-2,3-디하이드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5-카르브 알데히드 (84.7 mg, 0.34 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (10 mol%)를 건조 톨루엔 (10.0ml)에 녹인 후 뚜껑을 닫았다. $N_2$로 15분 동안 탈기한 후, 반응 혼합물을 110℃로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 다음으로, 혼합물을 감압하에 농축했다. 조 생성물을 용리액으로 Hxn / MC (1 : 1 v/v)를 사용하는 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피로 정제 하였다.

용매를 회전 증발로 제거하여 원하는 R1-M3의 붉은 색 화합물 162 mg (76.5% 수율)을 얻었다. 1H NMR (400MHz, CDC13) δ (ppm), 9.87 (s, 2H), 7.40 (s, 2H), 7.33 (s, 2H), 7.16-7.14 (m, 8H), 7.08-7.06 (m, 8H), 4.40 (m, 8H), 2.58-2.54 (m, 8H), 1.60-1.57 (m, 8H), 1.30-1.25 (m, 32H), 0.89-0.85 (m, 12H). 13C NMR (100MHz, CDC13) : δ (ppm) = 186.4, 167.8, 157.7, 157.4, 152.5, 148.9, 144.3, 142.1, 137.0, 136.6, 128.7, 127.9, 122.8, 118.1, 114.7, 109.7, 101.8, 98.5, 70.5, 65.8, 63.1, 58.2, 53.6, 39.0, 35.7, 31.8, 29.2, 22.7, 22.6, 14.2, 11.2, 10.8. [도 6 및 7 참고].

**【0068】<실시예 4> 단분자 R1-M4 (IDT-ED-4F)의 합성**

【0069】 단분자 R1-M4 (IDT-ED-4F): 2,2'-((2Z,2'Z)- (((4,4,9,9-테트라키스(4-헥실페닐)-4,9-디하이드로-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜-2,7-디일)비스(2,3-디히드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-7,5-디일))비스(메타닐릴리덴))비스(5,6-디플루오로-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로노니트릴의 제조 [도 1 참고]

【0070】 2F-IC (244.4 mg, 0.975 mmol) 및 R1-M3 (162.0 mg, 0.13 mmol)을 클로로포름 (18.6 mL)과 피리딘 (0.37 mL)의 용매에 첨가하였다. 반응을 65℃의 오일 배스에 넣고 밤새 계속하였다. 클로로포름 (CF)을 사용하여 실리카겔 템플릿 그래피로 직접 정제하여 97.6 mg의 R1-M4 (IDT-ED-4F)를 녹색 흑색 분말 (45 % 수율)로 1H NMR (400MHz, CDC13) : δ (ppm) = 9.00 (s, 2H), 8.52-8.48 (m, 2H), 7.63-7.59 (m, 4H), 7.49 (s, 2H), 7.21-7.10 (m , 16H), 4.55-4.54 (m, 4H) 4.44-

4.43 (m, 4H), 2.60-2.56 (m, 8H), 1.60-1.58 (m, 8H), 1.31-1.21 (m, 24H), 0.98 - 0.86 (m, 12H). MS (MALDI-TOF) m/z : $C_{102}H_{86}F_4N_4O_6S_4$에 대한 계산치 : 1668.07; 1667.64를 찾았다. [도 8 참고].

**【0071】<실시예 5> 모노머 R2-M1의 합성**

【0072】 모노머 R2-M1: (Z)-2-(2-((7-브로모-2,3-디히드로티에노 [3,4-b][1,4]디옥신-5-일)메틸렌)-5,6-디플루오로-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일리덴)말로노니트릴의 제조 [도 2 참고]

【0073】 2F-IC (0.46 g, 2.0 mmol) 및 7-브로모-2,3-디하이드로티에노 [3,4-b][1,4]디옥신-5-카르브알데히드 (0.5 g, 2.0 mmol)를 용매 혼합물에 첨가했습니다. 에탄올 (20.0 mL)을 넣고 반응을 밤새 격렬하게 교반 하였다. 혼합물을 감압을 사용하여 깔때기를 통해 여과한 다음 R2-M1 (100% 수율)의 적색 조질 고체를 수집하였다. 다음 단계에서 추가 정제 없이 사용되었습니다.

**【0074】<실시예 6> 단분자 R2-M2 (IDT-ED-4F)의 합성**

【0075】 단분자 R2-M2 (IDT-ED-4F): 2,2'-((2Z,2'Z)-(((4,4,9,9- 테트라키스(4-헥실페닐)-4,9-디하이드로-s-인다세노[1,2-b:5,6-b']디티오펜-2,7-디일)비스(2,3-디히드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-7,5-디일))비스(메타닐릴리덴))비스(5,6-디플루오로-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로노니트릴의 제조 [도 2 참고]

【0076】 10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에 IDT 코어 (209.6 mg, 0.17 mmol), R2-M1 (184.5 mg, 0.40 mmol) 및 $Pd(PPh_3)_4$ (10 mol%)를 건조 톨루엔 (10.0

ml) 뚜껑을 닫았다. $N_2$로 15분 동안 탈기한 후, 반응 혼합물을 110℃로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 다음으로, 혼합물을 감압하에 농축했다. 미정제 생성물은 CF를 용리액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피로 정제하였다. 용매를 회전 증발에 의해 제거하여 R2-M2 (IDT-ED-4F) (95.0 % 수율)의 원하는 269.4 mg 녹색 흑색 분말을 얻었다. 1H NMR (400MHz, CDCl3) : δ (ppm) = 8.98 (s, 2H), 8.50-8.46 (m, 2H), 7.62-7.58 (m, 4H), 7.49 (s, 2H), 7.18-7.16 ( m, 8H), 7.11-7.09 (m, 8H), 4.54-4.53 (m, 4H) 4.44-4.43 (m, 4H), 2.60-2.56 (m, 8H), 1.62-1.54 (m, 8H), 1.36 -1.25 (m, 24H), 0.89-0.86 (m, 12H). 13C NMR (100MHz, CDCl3) : δ (ppm) = 186.1, 158.5, 157.8, 154.8, 152.4, 147.2, 142.1, 141.1, 137.0, 136.5, 135.9, 128.7, 127.9, 123.9, 118.3, 115.0, 114.9, 114.8, 114.7, 113.5, 112.3, 112.2, 67.5, 66.2, 64.8, 63.1, 35.7, 31.8, 31.4, 29.8, 29.2, 22.7, 14.2, 14.1. MS (MALDI-TOF) m/z : $C_{102}H_{86}F_4N_4O_6S_4$에 대한 계산치 : 1668.07; 1667.62를 찾았다. [도 9 및 10 참고]. 특히, TLC와 MALDI-TOF 분석결과에서 볼 수 있듯이 전형적인 합성 루트 R1으로 합성된 실시예 4와 합성 루트 R2로 합성된 실시예 6을 비교했을 때 후자의 경우가 전체 수율, 반응물들의 소모량 그리고 순도 등 측면에서 보다 우위에 있어 효율적인 합성 방법임을 확인하였다. [도 11 및 12 참고]

**【0077】<실시예 7> 단분자 R2-M3 (IDTT-ED-2F)의 합성**

【0078】 단분자 R2-M3 (IDTT-ED-2F): 2,2'-((2Z,2'Z)-(((6,6,12,12-테트라키스(4-헥실페닐)-6,12-디하이드로디티에노[2,3-d:2',3'-d']-s-인다세노[1,2-b:5,6-

b']디티오펜-2,7-디일)비스(2,3-디히드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-7,5-디일))비스(메타닐릴리덴))비스(5,6-디플루오로-3-옥소-2,3-디히드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로노니트릴의 제조 [도 2 참고]

【0079】10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 IDTT 코어 (239.7 mg, 0.17 mmol), R2-M1 (84.7 mg, 0.34 mmol) 및 $Pd(PPh_3)_4$ (10 mol%)를 건조 톨루엔 (10.0 ml)에 용해시킨 다음 뚜껑을 덮었다. $N_2$로 15분 동안 탈기 한 후, 반응 혼합물을 110℃로 가열하고 24시간 동안 교반하였다. 다음으로, 혼합물을 감압하에 농축했다. 미정 제 생성물은 CF를 용리액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 용매를 회전 증발에 의해 제거하여 원하는 216.5 mg의 녹색 분말 R2-M3 (IDTT-ED-2F) (수율 91.0 %)을 얻었다. 1H NMR (400MHz, CDC13) δ (ppm), 8.95 (s, 1H), 8.48-8.44 (m, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.63-7.54 (m, 3H), 7.23 (m, 2H)), 7.20-7.09 (m, 2H), 7.08-7.06 (m, 16H), 4.53-4.43 (m, 4H), 2.62-2.53 (m, 8H), 1.64-1.53 (m, 8H), 1.32-1.25 (m, 32H), 0.91-0.81 (m, 12H). 13C NMR (100MHz, CDC13) : δ (ppm) = 186.4, 158.5, 154.1, 11.9, 139.7, 128.7, 128.5, 128.1, 128.0, 122.3, 120.4, 118.1, 117.5, 117.0, 115.0, 114.7, 113.5, 67.3, 66.1, 64.7, 63.0, 62.9, 31.7, 31.4, 31.3, 29.3, 29.2, 22.6, 14.1. MS (MALDI-TOF) m/z : $C_{87}H_{80}F_2N_2O_3S_5$에 대한 계산치 : 1399.90; 1399.14를 찾았다. [도 13 및 14 참고].

**【0080】<실시예 8> 모노머 R2-M4의 합성**

【0081】모노머 R2-M4: (Z)-2-(2-((7-브로모-2,3-디히드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5-일)메틸렌)-5,6-디클로로-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-1-일리덴)말로노니트릴의 제조 [도 2 참고]

【0082】2Cl-IC (0.52 g, 2.0 mmol) 및 7-브로모-2,3-디하이드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5-카르브알데히드 (0.5 g, 2.0 mmol)를 용매 혼합물에 첨가하였다. 에탄올 (20.0 mL)을 넣고 반응을 밤새 격렬하게 교반하였다. 혼합물을 감압을 사용하여 깔때기를 통해 여과한 다음 R2-M4 (100% 수율)의 적색 조질 고체를 수집하였다. 다음 단계에서 추가 정제 없이 사용되었다.

**【0083】<실시예 9> 단분자 R2-M5 (DTP-ED-4F)의 합성**

【0084】단분자 R2-M5 (DTP-ED-4F): 2,2'-((2Z,2'Z)-(((5,5-비스 (3,7-디메틸옥틸)-5H-디티에노[3,2-b:2',3'-d]피란-2,7-디일)비스(2,3-디히드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-7,5-디일))비스(메타닐릴리덴))비스(5,6-디클로로-3-옥소-2,3-디하이드로-1H-인덴-2,1-디일리덴))디말로노니트릴의 제조 [도 2 참고]

【0085】10-20 mL 마이크로파 보조 바이알에서 DTP 코어 (105.3 mg, 0.10 mmol), R2-M1 (98.8 mg, 0.20 mmol) 및 $Pd(PPh_3)_4$ (10 mol %)를 건조 톨루엔 (5.0 ml)에 용해시킨 다음 뚜껑을 덮었다. $N_2$로 15분 동안 탈기한 후, 반응 혼합물을 110 ℃로 가열하고 24시간 동안 교반 하였다. 다음으로, 혼합물을 감압하에 농축했다. 미정제 생성물은 CF를 용리액으로 사용하여 실리카겔 컬럼 크로마토 그래피로 정제하였다. 용매를 회전 증발에 의해 제거하여 원하는 106.7 mg의 청남색 분말 R2-M5 (DTP-ED-4F) (수율 82.0 %)을 얻었다. 1H NMR (400MHz, CDC13) δ (ppm), 8.86-

8.83 (d, 2H), 8.60-8.5 (d, 2H), 7.77 (s, 2H), 7.23 (d, 2H), 6.76-6.68 (d, 2H), 4.58-4.56 (m, 4H), 4.47-4.46 (m, 4H), 1.93-1.87 (m, 4H), 1.58-1.11 (m, 2H), 0.85-0.83 (m, 6H). 13C NMR (100MHz, CDC13) : δ (ppm) = 186.1, 158.0, 152.1, 152.0, 138.7, 138.4, 135.7, 126.4, 124.5, 118.6, 117.8, 115.0, 114.9, 113.9, 87.2, 66.9, 66.1, 64.7, 39.3, 33.0, 29.7, 28.0, 24.8, 22.7, 22.6, 22.5, 14.3. MS (MALDI-TOF) m/z : $C_{67}H_{58}Cl_4N_4O_7S_4$에 대한 계산치 : 1301.26; 1301.55를 찾았다. [도 15 및 16 참고].

**【0086】<실시예 10> 모노머 R2-M6의 합성**

【0087】 모노머 R2-M6: (E)-2-(5-((7-브로모-2,3-디히드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5-일)메틸렌)-3-에틸-4-옥소티아졸리딘-2-일리덴)말로노니트릴의 제조 [도 2 참고]

【0088】 Rh-IC (0.386 g, 2.0 mmol) 및 7-브로모-2,3-디하이드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5-카르브알데히드 (0.5 g, 2.0 mmol)를 용매 혼합물에 첨가하였다. 에탄올 (20.0 mL)을 넣고 50℃로 가열하고 반응을 밤새 격렬하게 교반하였다. 혼합물을 감압을 사용하여 깔때기를 통해 여과한 다음 R2-M6 (100% 수율)의 주황 조질 고체를 수집하였다. 다음 단계에서 추가 정제 없이 사용되었다.

**【0089】<실시예 11> 모노머 R2-M7의 합성**

【0090】 모노머 R2-M7: 5-((7-브로모-2,3-디히드로티에노 [3,4-b][1,4]디옥신-5-일)메틸렌)-1,3-디에틸-2-티옥소디히드로피리미딘-4,6(1H,5H)-디온의 제조 [도 2 참고]

【0091】BA 말단기 (0.40 g, 2.0 mmol) 및 7-브로모-2,3- 디하이드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신-5-카르브알데히드 (0.5 g, 2.0 mmol)를 용매 혼합물에 첨가하였다. 에탄올 (20.0 mL)을 넣고 50℃로 가열하고 반응을 밤새 격렬하게 교반하였다. 혼합물을 감압을 사용하여 깔때기를 통해 여과한 다음 R2-M7 (100 % 수율)의 주황 조질 고체를 수집하였다. 다음 단계에서 추가 정제 없이 사용되었다.

**【0092】<실시예 12> 3,4-에틸렌디옥시사이오펜 스페이서 기반 전자 받개용 유기반도체의 효율적인 설계, 합성 및 응용: 낮은 합성복잡성을 갖는 합성 루트 개발, 컴퓨팅 시뮬레이션 계산 및 분석**

【0093】전형적인 합성 루트(R1)과 합리적인 합성 루트(R2)의 비교

【0094】여기서 주목할만한 점은, IDT-ED-4F를 합성하기 위해 합성 루트 1 및 2 (R1 및 R2)를 수행한 점이다. 전형적인 합성 루트인 R1으로 최종적으로 Knoevenagel 응축 반응을 수행할 경우 IFL-ED-4F에서는 주 생성물이 형성되지만 IDT-ED-4F의 경우 2개 이상의 부생성물 또는 이성질체를 추가로 형성했다. 이는 클로로포름 용리로 실리카-겔 로딩된 칼럼 크로마토그래피로 정제시 선택적으로 생성물만 분리하는 것을 매우 어렵게 한다. 그 결과 45%의 낮은 수율과 순도로 R1-M4 (IDT-ED-4F) (총 2 단계, 총 34.4% 수율)를 얻게 된다. 이러한 문제는 합성 루트 R2로 완전히 해결된다. 더욱 자세하게는, EDOT 스페이서(spacer)를 2-(5,6,-디플루로로-3-옥소2,3-디히드로-1H-인덴-1-일리덴)말로니트릴 (2F-IC) 받개로서의 말단과 Knoevenagel 축합을 먼저 수행한 뒤 도너 유니트 타깃 코어와 Stille C-C 커플링 반응을 통해 최종적으로 생성물을 합성한다. 이는 Knoevenagel 축합 시 IFL core보

다 상대적으로 강한 퀴노이달(quinoidal) 구조를 갖는 IDT 코어에 EDOT 스페이서(spacer)가 링크됨에 따라 반응 도중 mesomeric하게 불안정한 전자 환경에 놓이게 될 확률이 높아지고 강염기 하에서 라디컬이 쉽게 달아나 부반응을 형성하는 기존 R1의 문제점을 사전에 차단하는 방법이다. R2에서는 Knoevenagel 축합시 강염기를 쓰지 않고, 보다 친환경 용매인 알코올 용매를 사용하여 100%에 가까운 고수율로 중간체를 얻을 수 있다. 또한 2F-IC 말단 유니트를 기존 R1에서 보다 상대적으로 적은 1당량만 소모하기 때문에 비용이 절약되는 장점이 있다. 그 결과 R2-M2 (IDT-ED-4F) (총 2 단계, 총 95.0% 수율)는 95%의 높은 수율과 순도로 얻을 수 있게 된다.

【0095】EDOT 스페이서에서 및 세 단분자(IFL-ED-4F, IDT-ED-4F 그리고 IDTT-ED-2F)의 DFT 계산 결과 비교 분석 [도 17 및 20 참고]

【0096】EDOT 스페이서의 잠재적 사용을 고려할 때 유사한 특성을 갖는 메톡시(인/아웃), 디메톡시-치환된 티오펜과 함께 π-A 구조들의 밀도기능 이론(density functional theory, DFT) 계산이 가우시안 09 패키지의 B3LYP/6-31G(d,p) 레벨로 선행된다. Me(in/out)OT-2F, DMOT-2F 및 EDOT-2F의 최적 기하학적 배열은 모두 0° 에 가까운 dihedral angle을 가져 2F-IC와 높은 평면성을 나타냈지만 프론티어 에너지 레벨이나 양극 모멘트 (dipole moments)에서 큰 차이를 보인다. 계산 결과에 따르면 밴드갭이 낮은 순서는 Me(in)OT-2F, Me(out)OT-2F, EDOT-2F, 2MeOT-2F이며, LUMO level이 높은 순서는 Me(out)OT-2F, EDOT-2F, Me(in)OT-2F, 2MeOT-2F 이다. 효율적인 NFAs는 낮은 밴드갭을 갖는 동시에 업-쉬프드된 LUMO 레벨을 형성

하는 것이 중요하다. 또한, D-A 인터페이스에서 전하 carriers separation을 돕고 부스팅할 수 있도록 높은 양극 모멘트를 가져야한다. 이러한 관점들을 종합해서 볼 때, π-A 구조로서 EDOT-2F 조합이 가장 적합한 재료로 보입니다. DFT 계산된 자세한 수치들을 표 1에 요약하였다.

【0097】[표 1] π-A 구조에 대한 DFT 계산 결과

【0098】

| Model compound | $\theta_1$ [°] | $E_{LUMO}$ [eV] | $E_{HOMO}$ [eV] | $E_g$ [eV] | $D$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Me(in)OT-2F | 0.1 | -3.349 | -6.230 | 2.88 | 4.94 |
| Me(out)OT-2F | 0.2 | -3.096 | -6.135 | 3.04 | 7.65 |
| 2MeOT-2F | 0.3 | -3.223 | -6.347 | 3.12 | 6.05 |
| EDOT-2F | 0.2 | -3.152 | -6.211 | 3.06 | 6.69 |

【0099】합성된 세 단분자, IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 그리고 IDTT-ED-2F와 동일한 구조로 보다 정밀한 컴퓨터 시뮬레이션을 수행하였다. 여기서 긴 알킬 사슬은 계산 소모를 줄이기 위해 메틸기로 대체되어 계산을 단순화했다. 먼저, IDT-ED-4F와 IDTT-ED-2F는 EDOT-bridge가 도입됨에 따라 Θ1, Θ2, Θ3 및 Θ4의 2면각 모두 0 내지 1° 의 매우 작은 값을 가져 높은 평면도를 나타냈다. 반면, IFL-ED-4F의 경우 Θ2 및 Θ3에서 20.5° 의 큰 틸팅 (tilting)을 가져 상대적으로 낮은 평면도를 나타냈다. 이는 EDOT-스페이서와 서로 다른 도너 코어 사이에서 비공유결합적 배좌잠금 (conformational locking)을 갖는 원자간 상호작용이 차이가 나기 때문이다. 더욱 자세히 말하면 IDT, IDTT의 경우 인접하는 EDOT과 S···O 및 O···H

상호작용을 할 수 있는 반면 IFL의 경우 O···H 상호작용만 가능하다. 따라서 이중 locking을 가질 수 있는 헤테로시클릭 고리를 양단에 갖는 도너 코어 유니트를 선택하는 것이 높은 평면도 EDOT-브릿지 NFAs를 설계할 때 중요한 규칙이 될 수 있다. 계산된 frontier 에너지 레벨을 볼 때 IFL-ED-4F, IDTT-ED-2F, 및 IDT-ED-4F 순으로 밴드갭이 작아지며 IDTT-ED-2F, IFL-ED-4F, 및 IDT-ED-4F 순으로 높은 LUMO 레벨을 가졌다. 특히, D-π-A type의 IDTT-ED-2F의 경우 A-π-D-π-A 구조를 갖는 IFL-ED-4F 및 IDT-ED-4F에 비해 약한 푸쉬-풀 시스템을 가져 상대적으로 전자 받게 특성이 약해 가장 높은 LUMO 레벨을 나타냈다. 마지막으로 정전하적 포텐셜 (ESP) 분석을 통해 화학 구조 관점에서 NFAs의 전하 이송 특성을 비교했다. 우선, 세 단분자들 모두, 주목할 만한 점은 EDOT-스페이서의 에틸렌에 부분적으로 강한 양전하를 띄고 flanked된 말단 그룹의 산소와 질소에 강한 음전하를 띄기 때문에 정전하적 힘에 의해 conjugated backbone 내에서 빠른 전하 이동이 가능할 것임을 예상할 수 있다. 양극 모멘트의 경우 대칭 구조로서 높은 평면적 backbone을 갖고있는 IDT-ED-4F가 가장 낮고 도너 코어와 인접하는 EDOT-스페이서와 틸팅을 갖는 IFL-ED-4F가 다음이며, 비대칭 구조를 갖는 IDTT-ED-2F가 가장 높은 값을 나타냈다. 따라서 도너 고분자와 단분자들간 접촉 시 충분한 분자내 정전기적 필드를 형성할 경우 상대적으로 큰 양극 모멘트를 가질수록 효율적인 전하 이동이 가능할 것이다. DFT 계산된 자세한 수치들은 표 2에 요약하였다.

【0100】[표 2] EDOT 브리지 단분자들에 대한 DFT 계산 결과

【0101】

| Model compound | $\theta_1$ [°] | $\theta_2$ [°] | $\theta_3$ [°] | $\theta_4$ [°] | $E_{LUMO}$ [eV] | $E_{HOMO}$ [eV] | $E_g$ [eV] | $D$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| IFL-ED-4F | 0.1 | 20.5 | 20.5 | 0.1 | −3.204 | −5.485 | 2.28 | 3.63 |
| IDT-ED-4F | 0.1 | 1 | 1 | 0.1 | −3.260 | −5.191 | 1.93 | 0.97 |
| IDTT-ED-2F | 0.1 | 0.4 | - | - | −3.051 | −5.007 | 1.96 | 12.29 |

**【0102】<실시예 13> 3,4-에틸렌디옥시사이오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 스페이서 기반 전자 받개용 유기반도체의 효율적인 설계, 합성 및 응용: 물리적, 광학적 및 전기화학적 특성 분석**

【0103】 단분자들의 열적 특성 [도 21 및 22 참고]

【0104】 열 중량 분석 (TGA) 결과 세 단분자(IFL-ED-4F, IDT-ED-4F 그리고 IDTT-ED-2F)에 대한 분해 온도 Td (시료 중량 감소가 5% 발생하는 온도)가 모두 295℃ 이상임을 확인했다. 이 세 구조 모두 유기태양전지와 같은 유기 전자 응용 분야에 적용 가능한 열 안정성을 보장한다. 또한 시차 주사 열량계 (DSC) 측정을 통해 분자 구조들의 결정질 특성을 조사하였다. 먼저, IFL-ED-4F는 155.75℃의 결정화 온도 (Tc)를 보였으며 IDTT-ED-2F의 결정화 엔탈피 (Hc)는 11.74 J $g^{-1}$ 인 반면 IDT-ED-4F는 25-250℃ 사이에서 명백한 열 전이가 나타나지 않았다. 흥미롭게도, IDTT-ED-2F는 Tc를 보이지 않고 200.17℃의 융해 온도 (Tm)와 5.90 J의 융해 엔탈피 (Hm) $g^{-1}$ 만 관찰되었다. 이는 D-π-A 구조로서 비대칭 IDTT-ED-2F가 DSC 분석에서 검출되지 않을 정도로 작은 결정을 형성하고 있다가 200℃ 부근에서도 위상 전이가 일어나면서 열을 방출한 것으로 보인다. 250℃ 내에서 녹는 점

을 볼 때 D-π-A 구조가 A-π-D-π-A 구조들보다 열역학적으로 불안정한 상태임을 시사한다. 측정 결과에 대한 자세한 내용은 표 3에 요약되어 있다.

【0105】단분자들의 광학적-전기화학적 특성 [도 23 및 24 참고]

【0106】IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F의 EODT-bridged NFAs의 시각적 및 전기화학적 특성이 UV-vis 분광법 및 순환 전압전류법 (cyclic voltammetry, CV)에 의해 연구되었다. 모든 EDOT-bridged NFAs는 300-450 nm 및 600-900 nm 근방에서 2개의 명확한 흡수 밴드를 전형적으로 나타냈고 이는 π-π* 전이 및 분자내 전자 이동 (ICT)에 해당된다. 이는 500-650 nm의 범위내에서 강한 흡수 밴드를 가지는 PBDB-T 및 PM6 도너 중합체와 상호보완적이다. 두 A-π-D-π-A 구조의 IFL-ED-4F 및 IDT-ED-4F 분자 모두 약 640 nm와 750 nm 부근에서 각각 명확한 숄더 피크가 관찰되어 용액에서 이미 자체-organization 특성을 나타내는 반면 D-π-A 구조의 IDTT-ED-2F에서는 이러한 응집 행태를 보이지 않았다.

【0107】NFAs의 분자 흡수 coefficients (ε)가 다른 농도의 클로로포름 용액 $10^{-5}$ M order로 UV-vis 데이터 및 Beer-Lambert 방정식을 통해 계산되었다. 결과적으로, IFL-ED-4F 및 IDT-ED-4F의 최대 ε는 각각 1.52 × 105 $M^{-1}$ $cm^{-1}$ 및 1.73 × 105 $M^{-1}$ $cm^{-1}$으로 문헌의 NFAs과 비슷하거나 조금 높은 값들을 나타냈다. 그러나 한쪽의 π-A 구조의 부재로 IDTT-ED-2F는 다른 두 NFAs보다 1 magnitude 정도 낮은 ε of 8.55 × 104 $M^{-1}$ $cm^{-1}$를 나타냈다. IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F의 NFAs 필름 상태에서는 최대 흡수 파장이 각각 14 nm, 34 nm, 및 16 nm로 현저한 적색 편이를 나타냈다. 이는 고체 상태에서 분자 구조들이 밀집 패킹됨에 따라 J-

aggregates을 형성한 정도와 관련이 있다. 박막의 흡수 onset에서 계산된 IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F의 시각적 밴드갭 (Egopt)은 1.67 eV, 1.42 eV, 1.49 eV로 컴퓨터 시뮬레이션 데이터와 경향이 일치한다. 특히, 고체 상태의 흡수 특성에 따르면 NFAs은 NIR 영역까지 넓은 광 흡수가 가능한 IDT-ED-4F, IDTT-ED-2F, 및 IFL-ED-4F 순으로 Jsc가 상승할 수 있다. 게다가, 모든 NFAs은 1.79 eV와 1.80 eV의 넓은 밴드갭을 가지는 PBDB-T 및 PM6의 흡수 파장대와 상호보완적 시각적 특성을 가지므로 UV에서 NIR영역까지 넓은 스펙트럼에서 빛 수확을 향상시킬 수 있다.

【0108】 다음으로 NFAs의 프론티어 에너지 레벨은 각각의 산화-환원 곡선으로부터 계산된다. NFAs의 계산된 HOMO (ELUMO) 및 LUMO 에너지 레벨 (EHOMO)은 각각 onset 산화 포텐셜 (Eoxonset) 및 환원 포텐셜 (Eredonset)에 있어 하기 전기화학적 방정식에 의해 얻어진다.

【0109】 EHOMO 또는 LUMO = -4.8 - (Eox 또는 redonset - E1/2, ferrocene), 여기서 E1/2, ferrocene = 0.46 eV (측정된 데이터).

【0110】 결과로, HOMO & LUMO levels of IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F은 각각 -5.71 eV & -3.84 eV, -5.38 eV & -3.88 eV, 및 -5.47 eV & -3.81 eV으로, IDTT-ED-2F's HOMO trend을 제외하고는 DFT 계산결과와 좋은 일치도를 나타냈다. 실제로 D-π-A 구조의 IDTT-ED-2F의 HOMO 레벨이 더 깊은 이유는 전자 cloud가 conjugated backbone에 전반적으로 분포되어 안정한 상태를 갖고 있음을 시사한다. NFAs가 PBDB-T 및 PM6과 같은 도너 중합체와 혼합될 때 프론티어 에너지 레벨은 well-aligned될 것으로 예상되며 이는 효율적인 전하 이송을 선호한다.

추가적으로, open-circuit voltage (Voc)는 IDTT-ED-2F, IFL-ED-4F, 및 IDT-ED-4F 순으로 증가했다. 그러나, IDT-ED-4F 및 PM6의 조합의 경우 HOMO 레벨 내 -0.07 eV로 HOMO offset을 반전시켰다. 그러므로 만약 driving force가 불충분하다면 전하 조합의 가능성은 높을 것으로 예상된다. 중합체의 시각적 및 전기화학적 특성을 표 3에 정리하였다.

【0111】[표 3] 단분자들의 물리적, 광학적, 전기화학적 특성

【0112】

| NFAs | 물리적 특성 (TGA 및 DSC) | 광학적 특성 (UV) | | | 전기화학적 특성 (CV) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $T_d$[a] [°C] | $\lambda_{max}$ [nm] | 용액 $\varepsilon$ [$M^{-1}cm^{-1}$] at $\lambda_{max}$ [nm] | 필름 $\lambda_{max}$ [nm] | $E_g^{opt}$[b] [eV] | $E_{ox}^{onset}$ [V] | $E_{HOMO}$[c] [eV] | $E_{red}^{onset}$ [V] | $E_{LUMO}$[c] [eV] |
| IFL-ED-4F | 419 | 320, 368, 637 | 46,619 (320), 45,657 (368), 152,672 (637) | 380, 651 | 1.67 | 1.37 | -5.71 | -0.50 | -3.84 |
| IDT-ED-4F | 373 | 309, 751 | 33,204 (309), 173,719 (751) | 315, 785 | 1.42 | 1.04 | -5.38 | -0.46 | -3.88 |
| IDTT-ED-2F | 295 | 399, 711 | 22,120 (399), 85,585 (711) | 405, 727 | 1.49 | 1.13 | -5.47 | -0.53 | -3.81 |

【0113】a) 시작 무게에서 5% 손실을 야기한 온도. b) baselind에서 흡수 스펙트럼의 낮은 에너지 에지 상 탄젠트 삽입으로 계산됨; c) $E_{HOMO\ or\ LUMO} = -4.8 - [E_{ox\ or\ red}^{onset}$ (vs. Ag/AgCl) - $E_{1/2}(Fc/Fc^+$ vs. Ag/AgCl)] ($E_{1/2}(Fc/Fc^+$ vs. Ag/AgCl) = 0.46 eV).

**【0114】<실시예 14> 3,4-에틸렌디옥시사이오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 스페이서 기반 전자 받개용 유기반도체의 효율적인 설계, 합성 및 응용: 유기태양전지 제작**

【0115】단분자들의 이성분계 역 구조 유기태양전지 제조 [도 25 참고]

【0116】이 세 단분자들의 광전지 특성은 인디움 틴 옥사이드(ITO)/아연 옥사이드(ZnO)/활성층/몰리브덴 옥사이드 ($MoO_3$)/Ag의 반전 device 구조에서 조사되었으며, 여기서 활성층은 binary blend로 PBDB-T 도너와 NFAs를 조합하였고 비율, 용매, 첨가제, 온도 등을 변경하여 최적화했다. 우선, IFL-ED-4F의 경우 PBDB-T:IFL-ED-4F=1:1 (wt/wt) 0.5 vol% 디페닐 에테르 (DPE)의 클로로벤젠 (CB) 0.5 vol% 용액으로 제작된 소자에서 7.5%의 PCE with 0.939 V의 Voc, 13.6 mA $cm^{-2}$의 Jsc 그리고 58.2%의 FF로 나타났다. 상대적으로 높은 Voc에 반해 저조한 Jsc로 10% 이상의 고효율을 달성할 수 없었다. 이는 EQE 곡선에서도 볼 수 있듯이 IFL-ED-4F가 PBDB-T 고분자의 흡광 영역과 많이 중첩됨에 따라 다른 NFAs에 비해 태양 빛의 수확량이 제한되고 작기 때문이다. 반면, 1.42 eV로 가장 낮은 밴드갭을 갖는 IDT-ED-4F의 경우 이미 문헌에서 보고된 바와 같이 PBDB-T 고분자와 광학 및 전기화학적으로 잘 매칭되어 0.2 vol% 1,8-diiodooctane (DIO) 용액의 PBDB-T:IDT-ED-4F=1:1 CB으로 제작된 소자에서 22.1 mA $cm^{-2}$의 눈에 띄는 Jsc로 최대 10.4%의 PCE를 나타냈다. 특히, EQE 곡선에서 볼 수 있듯이 300에서 900 nm까지 넓은 응답을 보였으며 도너와 억셉터의 최대화된 파장 부근에서 모두 약 75%의 평평한 EQE 값이 달성되어 효율적인 광 수확 및 전하 수집이 가능함을 확인했다. 마지막으로 D-π-A 구조의 IDTT-

ED-2F 경우, PBDB-T 고분자와 상보적인 광흡수 특성 및 잘 정렬된 frontier energy levels을 가짐에도 불구하고 1.5%의 가장 낮은 PCE with Voc of 0.906 V, Jsc of 5.1 mA $cm^{-2}$, 및 FF of 31.8%를 나타냈다. 대부분의 D-π-A 구조의 organic chromophores은 dye-sensitized solar cells (DSSC)에서 facilitating photoinduced 전하 separation 특성을 갖기 때문에 전자 도너로서의 sensitizer로서 많이 연구되었다. 따라서 IDTT-ED-2F의 도너로서 잠재력을 확인하기 위해 [6,6]-페닐-C71-부티릭산 메틸 에스테르 (PC71BM) 받개와 1:1로 혼합하여 CB로 소자를 제작하였다. 그 결과 0.4%의 더욱 낮은 Voc 0.801 V, Jsc 1.9 mA $cm^{-2}$, 및 FF 27.2%의 PCE를 나타냈고, IDTT-ED-2F는 전자 donating보다 accepting 특성이 좀 더 효율적인 분자임이 확인되었다. 일반적으로, 도너 및 받개의 compatible 에너지 레벨은 고효율 OSCs에 필수적이고 이는 효율적 전자 이송 및 Eloss를 최소화하는데 필수적이다. 앞서 CV 분석을 통해 알아본 바와 같이 PBDB-T와 NFAs간 blends에서 도너 및 받개 사이 LUMO offset energy는 IFL-ED-4F, IDT-ED-4F 및 IDTT-ED-2F에 대해 각각 0.30, 0.34, 및 0.27 eV이고; 반면에 HOMO offset energy는 IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F에 대해 각각 0.38, 0.05, 및 0.12 eV으로, exciton dissociation 및 도너 및 받게 사이에 전자 이송에 충분하다. 최근, energy loss ($E_{loss}$)가 device의 photovoltaic performance를 평가하는 데 중요한 파라미터로 여겨지고 있다. $E_{loss}$는 방정식 $E_{loss}$ = Egopt - eVo에서 구할 수 있는데 여기서 Egopt는 도너 및 받게의 최소 광학 밴드갭이다. 표 4에 나타난 바와 같이, IFL-ED-4F, IDT-ED-4F 및 IDTT-ED-2F의 $E_{loss}$는 0.711, 0.540 및 0.560 eV로 계산되었다. 이를

통해 고효율 블렌드에 비해 에너지 손실이 높은 편인 IFL-ED-4F를 제외한 다른 두 블렌드 시스템들은 미세 제어를 통해 광전지 성능을 추가로 향상시킬 여지가 있음을 알 수 있다. 최적화된 장치의 J-V 특성과 외부 양자 효율 (EQE)에 대한 자세한 파라미터들은 표 4에 나와 있다.

【0117】 단분자들의 삼성분계 정 구조 유기태양전지 제조 [도 25 참고]

【0118】 추가적으로 EDOT-bridged NFAs의 삼성분 물질로서 잠재력을 확인하기 위해 고성능 광활성층 조합인 PM6:BTP-BO-4Cl에 각각 도입하였다. PBDB-T와 유사한 밴드갭의 PM6는 NFAs과 흡수 스펙트럼이 서로 보완적이므로 삼원 태양 전지를 제작하는 것이 흥미로울 것이다. 또한 NFAs들은 1.34 eV의 밴드갭을 갖는 BTP-BO-4Cl 받개와도 매우 보완적인 흡수를 가지고 있기 때문에 삼성분 태양전지 제작은 매우 합리적이다. 따라서 삼원 블렌드 필름들은 300 ~ 950 nm의 넓은 스펙트럼 범위를 커버하며, 이는 광 수확을 향상시키고 높은 광전류 생성을 증가시키는 데 바람직한 조합이다. ITO/폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) :폴리(스티렌술포네이트) (PEDOT:PSS)/PM6:NFAs:BTP-BO-4Cl/2,9-bis [3-[[3-(디메틸아미노)프로필]아미노]프로필]-안스라[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']디이소퀴놀린-1,3,8,10(2H,9H)-테트론 (PDINN)/Ag의 통상적 device 구조에 기반하여 photovoltaic performances를 관찰하였다. 최적화 과정은 D1:A2:A1 비율, 열적 thermal 어닐링 온도로 수행하였다. 모든 blend 필름이 두께 100 nm에서 최적화되었다.

【0119】 결과적으로, 기존 PM6:BTP-BO-4Cl 1:1 blend에 각각의 NFAs을 10% 만큼 도입되었을 때 가장 효과적인 광전지 특성들을 나타냈다. 먼저, IFL-ED-4F가

삼성분으로 도입될 경우 레퍼런스 효율(Voc 0.838 V, Jsc 24.1 mA cm-2, 및 FF 71.5%의 14.4% PCE) 대비 약간 증가한 Voc 0.851 V, Jsc 25.2 mA $cm^{-2}$, 및 FF 68.5%의 14.7% PCE를 나타냈다. IDT-ED-4F가 도입될 경우에는 Voc와 Jsc가 각각 0.852 V와 24.9 mA $cm^{-2}$로 소폭 상승했지만 상대적으로 감소한 FF 때문에 14.4%의 PCE로 동일한 효율을 나타냈다. 마지막으로, IDTT-ED-2F가 혼합된 blend에서는 PBDB-T 기반의 이성분 소자 결과와 같은 우려와는 달리 Voc of 0.849 V, Jsc of 25.2 mA cm-2, 및 FF of 71.2%로 가장 높은 15.2%의 PCE를 달성했다. 요약하면, IDTT-ED-2F, IFL-ED-4F, 및 IDT-ED-4F 순으로 성능이 증가했으며, 주된 원인으로는 도너의 HOMO level과 억셉터들의 LUMO levels 사이의 에너지레벨 차이와 상보적 광학특성으로부터 비롯된 약 0.012 내지 0.014 V 가량 증가한 Voc와 함께 0.8 내지 1.1 mA $cm^{-2}$ 증가한 Jsc값들 때문이다. 특히, EQE 곡선의 integration으로부터 계산된 Jsc 값은 J-V 측정 내 관찰된 Jsc 값과 좋은 일치도를 보였고 편차는 5%이었다. 이러한 높은 효율은 도너 (D1) 및 두 받개 (A1 및 A2) 사이에서 최적화된 HOMO 및 LUMO 에너지 offsets 차이 및 최저화된 $E_{loss}$에서 야기될 수 있으며 전하 carrier separation 확률의 증가를 야기한다.

【0120】가장 낮은 Egopt이 onset 흡수 925 nm 및 eVoc = 0.838, 0.851, 0.852, 및 0.850 eV에서 PM6:BTP-BO-4Cl, PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl, PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl, 및 PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl을 위한 블렌드에서의 BTP-BO-4Cl를 위한 1.34 eV인 것을 고려하여 $E_{loss}$는 0.502, 0.489, 0.488, 및 0.490 eV로 계산되었다. 문헌에서 리포트된 대부분 $E_{loss}$ 값은 대개 0.7 에서 1.0 eV의 범위에 있었다.

그러므로 EDOT-bridged NFAs의 도입은 레퍼선스 cell보다 약간 작은 Eloss 값 0.488-0.490 eV 덕분에 더 높은 효율을 제공한다. 더 정확히는 PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl, PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl, 및 PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl의 $E_{loss}$는 각각 device의 EQE 곡선에서 0.489, 0.490, 및 0.488 eV로 계산될 수 있고 이는 각각 onset 흡수에서 1.340, 1.342, 및 1.338 eV의 변화된 Egopt에 기인한다. 이들 레벨은 characterized photovoltaic 결과의 FF 트렌드와 보다 잘 일치하는 것으로 보인다. 최적화된 장치의 J-V 특성과 외부 양자 효율 (EQE)에 대한 자세한 파라미터들은 표 4에 나와 있다.

【0121】[표 4] 최적화 된 각 조건에 대한 단분자 기반 유기태양전지의 태양광 성능

【0122】

| Active layer | $V_{oc}$ [V] | $J_{sc}$ [mA cm$^{-2}$] | FF [%] | $PCE_{max}/PCE_{ave}$ [a)] [%] | $E_{loss}$ [b)] [eV] |
|---|---|---|---|---|---|
| PBDB-T:IFL-ED-4F = 1:1 | 0.939 | 13.6 | 58.2 | 7.5/7.30.19 | 0.711 |
| PBDB-T:IDT-ED-4F = 1:1 | 0.884 | 22.1 | 53.0 | 10.4/10.20.18 | 0.540 |
| PBDB-T:IDTT-ED-2F = 1:1 | 0.906 | 5.1 | 31.8 | 1.5/1.20.27 | 0.560 |
| PM6:BTP-BO-4Cl = 1:1 | 0.838 | 24.1 | 71.5 | 14.4/14.10.31 | 0.502 |
| PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl = 1:0.1:1 | 0.851 | 25.2 | 68.5 | 14.7/14.50.21 | 0.489 |
| PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl = 1:0.1:1 | 0.852 | 24.9 | 68.0 | 14.4/14.20.22 | 0.490 |
| PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl = 1:0.1:1 | 0.850 | 25.2 | 71.3 | 15.2/15.00.18 | 0.488 |

【0123】a) 평균 PCE 값은 10개의 독립적 cell에서 계산되었다. b) $E_{loss}$ = $E_g^{opt}$ (from EQE curve of each optimized blend) - $eV_{oc}$.

**【0124】<실시예 15> 3,4-에틸렌디옥시사이오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 스페이서 기반 전자 받개용 유기반도체의 효율적인 설계, 합성 및 응용: 전하 수송 분석**

【0125】단분자들의 전하 수송 특성 [도 26 내지 29 참고]

【0126】모든 NFAs-기반 blend 필름에서의 도너 및 받개 사이의 전하 이송 특성은 device performance의 기여를 확실히 하기 위해 조사되어야 한다. Photoluminescence (PL) 측정은 전자 이송 또는 물질간 에너지 전이를 입증하는데 편리한 도구이다. 그러므로 pristine (PBDB-T, PM6, BTP-BO-4Cl, PC71BM, IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F) 및 최적화된 블렌드 (PBDB-T:IFL-ED-4F, PBDB-T:IDT-ED-4F, PBDB-T:IDTT-ED-2F, IDTT-ED-2F:PC71BM, PM6:BTP-BO-4Cl, PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl, PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl, 및 PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl)의 모든 필름에 대해 각각 수행되었다.

【0127】각각 물질은 530 nm 및 630 nm에서 여기(excitation)되었을 때 각각 600-900 nm 및 650-900 nm의 범위에서 pronounced PL 방출을 보였다. 모든 블렌드에서 PL quenching 비율은 (PLQ)은 700-850 nm 범위에서 명확히 관찰되었다. PBDB-T:IFL-ED-4F, PBDB-T:IDT-ED-4F 및 PBDB-T:IDTT-ED-2F의 binary blends에 관해, 도너에서 blend로 (D→B) 그리고 받개에서 blend (A→B)로 향하는 PL emission은 부분적으로 퀜칭되었다. 각각 70.6%, 78.6% 및 44.9%의 PLQD→Bs of 62.4%, 81.2%, -35.5% (530 nm에서의 excitation 조건) 및 77.0%, 89.0% 및 46.5%의 PLQD→B 그리고 38.8%, 40.8%, 및 28.9% (630 nm에서의 excitation 조건)의 PLQA→B.

【0128】이는 photoexcited 전하 캐리어가 PBDB-T:IDTT-ED-2F, PBDB-T:IFL-ED-4F 및 PBDB-T:IDT-ED-4F의 순서처럼 각각의 counterpart 물질에 잘 이전되지 못함을 의미한다. IDTT-ED-2F의 경우 PBDB-T donor 보다 PC71BM 받개와 혼합됐을 때 훨씬 낮은 PLQ values을 나타냈는데, 이는 앞의 소자 결과와 같이 IDTT-ED-2F가 electron 받개로서 구동이 되는 것이 적합함을 보여줍니다. 특히, 이 결과는 photovoltaic 결과로부터의 Jsc 값 및 그 EQE 반응과 높은 상관성을 나타내며 전하 캐리어 recombination과 연관되어 있다.

【0129】다음으로, EDOT-bridged NFAs에 기반한 모든 ternary blends는 PBDB-T-based binary blends에서 보다 상대적으로 높은 PLQ values를 나타냈다. 이는 PM6:BTP-BO-4Cl 조합에 NFAs가 제3의 구성요소로 도입되었을 때 서로 잘 믹싱되고 구성 물질들간 전하 이동이 원활히 일어남을 의미한다. 기존 지배적인 D1:A1 blend에 A2가 추가적으로 도입될 때 구성분들 간 cascade 에너지 레벨 alignment 특성을 가지는 것이 전하 이동 측면에서 가장 이상적일 수 있다. 프론티어 에너지 레벨 측면에서 IFL-ED-4F와 IDT-ED-4F가 도입된 ternary blend systems은 대체로 정렬된 energy level alignment 특성을 갖지만 각각의 A2-A1와 D1-A2 사이에서 역전된 HOMO offsets을 갖기 때문에 'Hole back'과 같은 charge recombination을 유발할 수 있는 반면, IDTT-ED-2F 기반의 ternary blend에서는 각 성분들의 HOMO 및 LUMO 레벨 사이에서 모두 잘 정렬된 cascade energy level alignment를 형성하여 효율적 전하 이송이 가능하다. 그 결과, 더욱 흥미롭게도 IDTT-ED-2F-기반 ternary 블렌드의 PL은 유의하게 서로 퀜칭될 수 있으며 exciton dissociation이 ternary

system 내에서 최고로 효과적임을 의미한다. 특히, PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl의 최대화된 PLQD→B 및 PLQA→B는 530 nm의 excitation에서 각각 93.5% 및 93.0% (PLQD→B) 그리고 90.8% 및 90.0% (PLQA→B)이었다. 이 결과는 HOMO 및 LUMO offsets 및 에너지 로스와 좋은 호응을 보이는 것이며, 이는 각 최적화된 device를 위한 photovoltaic 파라미터의 결과를 뒷받침한다. 자세한 수치들은 표 5와 6에 나타냈다.

【0130】[표 5] 최적화된 블렌드의 광 발광 담금질 속도

【0131】

| Active layer | $PLQ_{D\grave{a}B}$ (@ 530)[a] [%] | $PLQ_{A\grave{a}B}$ (@ 530)[b] [%] | $PLQ_{D\grave{a}B}$ (@ 630)[a] [%] | $PLQ_{A\grave{a}B}$ (@ 630)[b] [%] |
|---|---|---|---|---|
| PBDB-T:IFL-ED-4F = 1:1 | 70.6 | 62.4 | 77.0 | 38.8 |
| PBDB-T:IDT-ED-4F = 1:1 | 78.6 | 81.2 | 89.0 | 40.8 |
| PBDB-T:IDTT-ED-2F = 1:1 | 44.9 | -35.5 | 46.5 | 28.9 |
| IDTT-ED-2F:$PC_{71}BM$ = 1:1 | 24.7 | 13.0 | -194.2 | 30.0 |
| PM6:BTP-BO-4Cl = 1:1 | 85.7 | 79.6 | 74.1 | 63.1 |
| PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl = 1:0.1:1 | 93.0 | 90.0 | 88.8 | 84.0 |
| PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl = 1:0.1:1 | 87.6 | 82.3 | 78.6 | 69.5 |
| PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl = 1:0.1:1 | 93.5 | 90.8 | 90.5 | 86.5 |

【0132】a) 도너 (D)로부터 블렌드 (B)를 향한 photoluminescence 퀜칭 비율 (530 또는 630 nm에서 여기); b) 받개 (A)로부터 블렌드 (B)를 향한 photoluminescence 퀜칭 비율 (530 또는 630 nm에서 여기).

【0133】[표 6] 최적화 된 블렌드의 에너지 수준 오프셋

【0134】

| Active layer | $LUMO_{D1-A1}$ offset[a] [eV] | $HOMO_{D1-A1}$ offset[b] [eV] | $LUMO_{D1-A2}$ offset[a] [eV] | $HOMO_{D1-A2}$ offset[b] [eV] | $LUMO_{A2-A1}$ offset[a] [eV] | $HOMO_{A2-A1}$ offset[b] [eV] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PBDB-T:IFL-ED-4F = 1:1 | 0.30 | 0.38 | - | - | - | - |
| PBDB-T:IDT-ED-4F = 1:1 | 0.34 | 0.05 | - | - | - | - |
| PBDB-T:IDTT-ED-2F = 1:1 | 0.27 | 0.12 | - | - | - | - |
| IDTT-ED-2F:$PC_{71}BM$ = 1:1 | 0.53 | 0.29 | - | - | - | - |
| PM6:BTP-BO-4Cl = 1:1 | 0.44 | 0.21 | - | - | - | - |
| PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl = 1:0.1:1 | - | - | 0.19 | 0.26 | 0.25 | –0.05 |
| PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl = 1:0.1:1 | - | - | 0.23 | –0.07 | 0.21 | 0.28 |
| PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl = 1:0.1:1 | - | - | 0.16 | 0.02 | 0.28 | 0.19 |

【0135】a) LUMO 레벨의 갭; b) 도너 및 받개 사이의 HOMO 레벨의 갭

【0136】단분자들 기반 유기태양전지들의 전하 수송 특성 [도 30 참고]

【0137】추가로, 본 발명자는 PBDB-T:IFL-ED-4F, PBDB-T:IDT-ED-4F, PBDB-T:IDTT-ED-2F, PM6:BTP-BO-4Cl, PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl, PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl 및 PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl를 위한 binary 및 ternary 최적화 device의 전하 캐리어 이송 특성을 입증하기 위해 hole-only 및 electron-only devices의 space-charge-limited current (SCLC)를 측정했다. hole 및 electron 모빌리티 (μh 및 μe) 및 그들의 밸런스 (μh/μe)를 개선된 Mott-Gurney 방정식으로 계산하고 표 7에 요약하였다. 간략히, binary blend devices는 PBDB-T에 기반한 다른 device에 비해 더 낮은 hole 및 electron 모빌리티 ($6.58 \times 10^{-5}$ 내지 $1.68 \times 10^{-4}$ ㅅhs 및 $1.02 \times 10^{-6}$ 내지 $9.18 \times 10^{-5}$ μes)와 열등한 전하 이송 밸런스 (1.71 to 64.51)를 보였다. 이는 PL measurement에 의해 드러난 상대적으로 약한 exciton

dissociation 특성에 기인하는 것으로 보인다. PM6:BTP-BO-4Cl에 기반한 ternary system의 경우, 3개의 요소 (IFL-ED-4F, IDT-ED-4F 및 IDTT-ED-2F) 에 의해 도입된 device는 PM6:BTP-BO-4Cl (μh: 3.35 × $10^{-4}$, μe: 4.58 × $10^{-4}$, 및 μh/μe: 0.73)와 비교하여 비슷하거나 더 높은 전자 이송 특성을 보였다. (μh: 2.13~3.77 × $10^{-4}$, μe: 3.78~5.07 × $10^{-4}$, 및 μh/μe: 0.44~0.74)

【0138】주목할 만한 점은, IDTT-ED-2F가 binary component로 사용될 때에는 가장 낮은 효율성을 보인 반면 소량의 ternary component로 사용되었을 때 가장 높은 성능에 도달한 것이다. 이 결과는 ternary blend system으로의 IDTT-ED-2F의 응용이 전자이송 및 extraction을 효율적으로 촉진함을 의미하고, 이는 이전의 데이터에 잘 부합하였다.

【0139】[표 7] 최적화된 블렌드의 전하 캐리어 이동성 결과

【0140】

| Conditions | $\mu_h$ [$cm^2 V^{-1} s^{-1}$] | $\mu_e$ [$cm^2 V^{-1} s^{-1}$] | $\mu_h/\mu_e$ |
|---|---|---|---|
| PBDB-T:IFL-ED-4F = 1:1 | 1.68 × $10^{-4}$ | 8.39 × $10^{-5}$ | 2.00 |
| PBDB-T:IDT-ED-4F = 1:1 | 1.57 × $10^{-4}$ | 9.18 × $10^{-5}$ | 1.71 |
| PBDB-T:IDTT-ED-2F = 1:1 | 6.58 × $10^{-5}$ | 1.02 × $10^{-6}$ | 64.51 |
| PM6:BTP-BO-4Cl = 1:1 | 3.35 × $10^{-4}$ | 4.58 × $10^{-4}$ | 0.73 |
| PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl = 1:0.1:1 | 2.28 × $10^{-4}$ | 3.78 × $10^{-4}$ | 0.60 |
| PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl = 1:0.1:1 | 2.13 × $10^{-4}$ | 4.85 × $10^{-4}$ | 0.44 |
| PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl = 1:0.1:1 | 3.77 × $10^{-4}$ | 5.07 × $10^{-4}$ | 0.74 |

**【0141】<실시예 16> 3,4-에틸렌디옥시사이오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 스페이서 기반 전자 받개용 유기반도체의 효율적인 설계, 합성 및 응용: 모폴로지 분석**

【0142】단분자들 기반 이성분계 유기태양전지들의 모폴로지 특성 [도 31 내지 33]

【0143】활성층의 모폴로지는 device performance에 있어 중요하며 이는 전하 이송 및 collectio에 영향을 끼친다. 그러므로 PBDB-T:IFL-ED-4F, PBDB-T:IDT-ED-4F, PBDB-T:IDTT-ED-2F, PM6:BTP-BO-4Cl, PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl, PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl, 및 PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl의 optimized blends의 표면 모폴로지가 atomic force microscopy (AFM)를 통해 연구되었다. 모든 blend 필름이 optimized device fabrication과 동일한 조건으로 제조되었다. Height images부터 볼 수 있듯이, the binary blend films의 경우 PBDB-T:IFL-ED-4F, PBDB-T:IDT-ED-4F, 및 PBDB-T:IDTT-ED-2F 순으로 smooth 하고 fine한 모폴로지를 나타냈다. 특히 phase images에서 볼 수 있듯이, 큰 사이즈의 aggregates이 PBDB-T:IFL-ED-4F와 PBDB-T:IDTT-ED-2F에서 발견되었다. 이는 1.88 nm 및 2.10nm의 root-mean-square (RMS) roughness와 17.21 nm 및 30.79 nm의 z-axis direction (Rzmax) 내 최대 roughness를 각각 갖게 하여, 효율적인 전자 carrier 이송을 억제하고 전자 recombination을 증가시킨다. 상대적으로 극단적으로 낮은 전하 이송 특성으로 1% 미만의 효율을 나타낸 IDTT-ED-2F:PC71BM은 서로 혼합되지 않은 채 완전히 분리된 상 모폴로지를 형성하여 5.78 nm와 26.67 nm의 매우 높은 RMS와 Rzmax를 나타냈다. 10% 이상의 효율의 PBDB-T:IDT-ED-4F film의 경우 가장 낮은 1.76 nm RMS와 12.57 nm Rzmax 값을 나타냈지만 상대적으로 밝은 부분의 표면들이 microscale로 응집되어 있다. 이러한 모폴로지는 free 전하가 도너 및 받게 인터페이스에 도달하기 전

전하 조합의 더 높은 가능성으로 이끌 것이며 이는 좋지 않은 performance를 야기한다.

【0144】단분자들 기반 삼성분계 유기태양전지들의 모폴로지 특성 [도 31 내지 33]

【0145】대조적으로, NFAs에 기반한 ternary blend의 경우, 모든 필름이, PM6:BTP-BO-4Cl의 레퍼런스 름과 유사하게 상대적으로 smooth하고 uniform한 성격을 보였다. EDOT-bridged NFAs가 PM6:BTP-BO-4Cl에 각각 도입됨에 따라 레퍼런스(1.68 nm 및 13.43 nm)보다 1.93 nm, 1,73 nm, 및 1.71 nm for RMS 및 15.04 nm, 20.03 nm, 및 16.20 nm for Rzmax으로 약간씩 증가한 것으로 나타났다. 따라서 상대적으로 높은 RMS와 Rzmax을 갖는 PM6:IFL-ED-4F 및 PM6:IDT-ED-4F의 surface roughness은 defect-free contact with the PDINN을 형성하기가 어려워지며 감소된 FF 값을 야기하는 것으로 나타날 수 있다. Ternary blends 중에서 PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl의 topography는 여기(excitation) dissociation 및 전하 수송에 유익한 도너-받개 interpenetrating networks에 의해 나노스케일 bicontinuous phase separation을 보였다. 특히, phase images에서 볼 수 있듯이 IDTT-ED-2F가 도입됨에 따라 nanometer size의 더욱 뚜렷한 fibrillar features를 나타냈는데, 이는 보다 향상된 charge transport 특성을 기반으로 높은 high Jsc를 유발할 수 있다. IDTT-ED-2F가 PM6:BTP-BO-4Cl blend에 20% 정도 도입이 되면 phase surface에서 large size의 aggregated islands를 형성한다. 이는 charge carrier recombination을 증가시켜, low FF의 원인이 된다. 이 같은 결과는 photovoltaic devices, PL,

및 SCLC의 파라미터와 잘 매칭된다.

**【0146】<실시예 17> 3,4-에틸렌디옥시사이오펜(3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT) 스페이서 기반 전자 받개용 유기반도체의 효율적인 설계, 합성 및 응용: 결정 및 배향 분석**

【0147】단분자들, 단분자들 기반 최적화된 태양광 조건들의 결정 및 배향 특성 [도 34 내지 37]

【0148】Pristine NFAs 및 optimized blend 필름의 나노스케일의 구조 (결정성 및 분자 오리엔테이션)를 더 잘 이해하기 위해 모든 필름의 X-ray 회절 (XRD) 측정 out-of-pane (OOP) 및 in-plane (IP)이 수행되고 얻어졌다. 모든 필름은 결정 피크에 한해서 비교 분석하였다. OOP 및 IP 디렉션을 종합해서 볼 때, IFL-ED-4F, IDT-ED-4F, 및 IDTT-ED-2F의 pristine 필름은 각각 dominant edge-on, face-on, 및 face-on 구조를 보였다. 더욱 자세하게는 IFL-ED-4F는 2Θ, 4.98°, 7.76°, 및 11.44° 에서 강한 라멜라 피크를 보여 long-range order 특성을 보였다. IDT-ED-4F는 무정형에 가까워 보이나 약 25.7° 도 부근에서 π-π stacking 특성을 나타내는 피크가 관찰되었다. 특히, 상대적으로 결정성이 약한 IDT-ED-4F film의 face-on 구조를 확인하기 위해 고에너지의 X-ray 빔을 활용한 two dimensional grazing-incidence wide-angle X-ray scattering (2D-GIWAXS)로 추가적인 분석으로 이를 확정할 수 있었다. D-π-A 구조의 IDTT-ED-2F의 경우 유일한 asymmetric 구조로서 15-20 ° 도 부근에 넓은 무정형 영역을 나타냈고 세 개의 NFAs 중에서 가장 강한 π-π stacking 특성을 보였다. 각각의 NFAs이 lamellar packing 특성이 좋은

PBDB-T 고분자와 혼합됨에 따라 결정 및 배향 특성들이 모두 급격하게 변화하였다. 우선, 10% 이상의 높은 효율을 보였던 PBDB-T:IDT-ED-4F는 가장 강한 lamellar structures 및 π-π stacking 특성으로 수직 수평적 방향 모두에서 효율적 분자내 전하 이동 채널을 형성하였다. 반면, 상대적으로 가장 강한 결정 특성을 보였던 IFL-ED-4F는 PBDB-T와 혼합되면서 long-range order 특성이 무너져 7.76° 도에서만 피크가 관측되며 PBDB-T:IDT-ED-4F에 비해 π-π stacking 거리가 멀어진 특성을 나타냈다. 마지막으로 가장 강한 π-π stacking 특성을 나타냈던 IDTT-ED-2F의 경우에는 PBDB-T와 혼합되면서 고유의 배향 특성이 모두 사라져 무정형 phase를 형성하는 것으로 확인되었다. 이는 IDTT-ED-2F가 PBDB-T 고분자와 너무 많이 혼합되는 것을 의미하며 가장 저조했던 광전지 특성에 기인한다.

【0149】대조적으로, PM6:BTP-BO-4Cl에 EDOT-bridged NFAs의 third component로서 도입은 결정 및 배향 측면에서 대부분 효과적으로 증가하는 거동을 나타났다. 레퍼런스 필름인, PM6:BTP-BO-4Cl의 경우 4.04°, 5.94°, 7.50°, 8.12°, 12.88°, 및 26.0 ° 에서 6개의 눈에 띄는 피크를 나타냈는데 이는 long-range ordering 및 높은 π-π stacking 모두를 보이는 것이다. 특히, PM6 고분자의 4° 와 12° 부근의 피크를 유지하고 25도 부근의 peaks이 강화된 것으로 볼 때 BTP-BO-4Cl과 상호보완적 결정 및 배향 특성을 갖는 것으로 확인되었다. 먼저, 결정성이 강한 구조인 IFL-ED-4F가 도입됨에 따라 4° 와 7.5° lamellar peaks의 d-spacing 거리들은 소폭 증가하였으나 해당 피크의 lamellar 결정성과 26° 도의 π-π stacking 특성들은 동시에 향상되었다. 이는 Jsc 향상에 기인할 수 있다. 다음

으로 PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl에서는 5.94° 를 제외한 다섯 개의 동일한 위치의 peaks에서 결정의 세기가 작아져 전체적인 packing order 특성이 약화된 것을 확인할 수 있다. 이는 앞에서 알아본 광전지 파라미터 중 Jsc 감소와 연관될 수 있다. 마지막으로 face-on 지배적인 IDTT-ED-2F가 도입된 ternary blend에서는 레퍼런스와 거의 유사한 배향 특성을 나타냈다. 그러나, 8.24° 에서 결정의 크기가 상대적으로 증가하고 26.04 ° 로 보다 가까운 π-π stacking 거리를 가져, 가장 높은 광전지 효율에 도달할 수 있었다. XRD 결과들에 대한 d-스페이싱 (dln; ln은 저각도에서부터 n번째로 발견된 lamellar crystal peak) 및 π-π stacking (dπ-π) 거리들은 Bragg의 법칙 방정식 (λ = 2dsinΘ; Cu, λ = 1.541 Å; d: distance)에서 2Θ 값을 사용하여 계산되었으며 표 8에 요약되어 있다. 이들 결과는 EDOT-bridged NFAs이 효율적인 OSCs 제작을 위해 삼성분으로서 결정 및 배향 특성을 조절하는 역할로 매우 가치 있음을 시사한다.

【0150】[표 8] 평면 외부에서 NFA를 기반으로 한 원시 및 블렌드 필름에 대한 XRD 결과

【0151】

| Conditions | $d_{I1}$ [A] at 2 [°] | $d_{I2}$ [A] at 2 [°] | $d_{I3}$ [A] at 2 [°] | $d_{I4}$ [A] at 2 [°] | $d_{I5}$ [A] at 2 [°] | $d_{\pi-\pi}$ [A] at 2 [°] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| IFL-ED-4F | 17.73 at 4.98 | – | 11.38 at 7.76 | – | 7.73 at 11.44 | – |
| IDT-ED-4F | 19.03 at 4.64 | – | – | – | – | 3.46 at 25.70 |
| IDTT-ED-2F | – | – | – | – | – | 3.45 at 25.80 |
| PBDB-T:IFL-ED-4F = 1:1 | – | – | 11.38 at 7.76 | – | – | 3.60 at 24.70 |
| PBDB-T:IDT-ED-4F = 1:1 | 16.05 at 5.50 | – | – | 10.64 at 8.30 | – | 3.55 at 25.10 |
| PBDB-T:IDTT-ED-2F = 1:1 | – | – | – | – | – | – |
| PM6:BTP-BO-4Cl = 1:1 | 21.85 at 4.04 | 14.87 at 5.94 | 11.78 at 7.50 | 10.88 at 8.12 | – | 3.42 at 26.00 |
| PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl = 1:0.1:1 | 21.96 at 4.02 | 14.92 at 5.92 | 11.81 at 7.48 | 10.72 at 8.24 | – | 3.42 at 26.00 |
| PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl = 1:0.1:1 | 21.96 at 4.02 | 14.87 at 5.94 | 11.87 at 7.44 | 10.77 at 8.20 | – | 3.43 at 25.96 |
| PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl = 1:0.1:1 | 21.85 at 4.04 | 14.87 at 5.94 | 11.78 at 7.50 | 10.72 at 8.24 | – | 3.42 at 26.04 |

【0152】본 발명에서는 상술한 바와 같이 상기 실시예들을 통하여 EDOT 스페이서를 사용하여 효율적인 전자 받개용 단분자의 설계, 합성 및 유기태양전지 제작하는 방법들을 설명하였으나, 이를 특별히 한정시킬 필요는 없으며 상기 반응식 들을 만족하는 어떠한 제조 방법도 무방하다.

【0153】또한, 본 발명의 유기태양전지 소자는 상술한 바와 같이 애노드/정공수송층/광전변환층/전자수송층/캐소드의 순으로 제조될 수도 있고, 그 반대의 순서, 즉 캐소드/전자수송층/광전변환층/정공수송층/애노드의 순으로 제조하여도 무방하다.

【0154】이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양

태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다.

# 【청구범위】

## 【청구항 1】

전자 공여부(electron-donating unit, D), 스페이서(π-spacer) 및 전자 수용부(electron-accepting unit, A)를 포함하되,

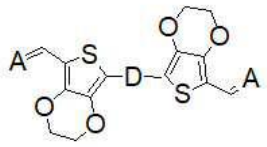
상기 스페이서가 3,4-에틸렌디옥시사이오펜 (3,4-ethylenedioxythiophene, EDOT)인 것을 특징으로 하는 전자 받개용 유기반도체 화합물.

## 【청구항 2】

제1항에 있어서,

하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 전자 받개용 유기반도체 화합물:

[화학식 1]




(상기 화학식 1에서,

D는 $R_1$ 내지 $R_4$로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 이상의 치환기로 치환된 인다세노플루오렌(IFL, indacenofluorene), 인다세노디사이오펜(IDT, indacenodithiophene), 인다세노디시에노사이오펜(IDTT, indacenodithienothiophene), 사이클로펜타디사이오펜(CPDT, cyclopentaditiophene) 및 디시에노피란(DTP, dithienopyran)으로 구성되는 군으로

부터 선택되는 1종의 전자 도너(donor)이고,

A는 말론니트릴(malononitrile)이 치환된 인덴(indene) 및 로다닌(rhodanine)으로 구성되는 군에서 선택되는 1 이상인 전자 받개(acceptor)분자이며,

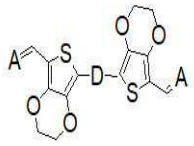
상기 $R_1$ 내지 $R_4$는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 이상이며 인접한 2개의 치환기가 축합고리를 형성하거나 형성하지 않음).

**【청구항 3】**

제1항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 전자 받개용 유기반도체 화합물:

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서,

D는 $R_1$ 내지 $R_4$로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 이상의 치환기로 치환된 인다세노플루오렌(IFL, indacenofluorene), 인다세노디사이오펜(IDT, indacenodithiophene), 인다세노디시에노사이오펜(IDTT, indacenodithienothiophene), 사이클로펜타디사이오펜(CPDT, cyclopentaditiophene) 및 디시에노피란(DTP, dithienopyran)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종의 전자 도너(donor)이고,

A는 말론니트릴(malononitrile)이 치환된 인덴(indene) 및 로다닌(rhodanine)으로 구성되는 군에서 선택되는 1 이상인 전자 받개(acceptor)분자이며,

상기 $R_1$ 내지 $R_4$는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된

싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 이상이며 인접한 2개의 치환기가 축합고리를 형성하거나 형성하지 않음).

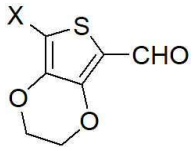
**【청구항 4】**

(A) 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 전자 수용성 화합물을 반응시켜 하기 화학식 4로 표시되는 π-A 구조의 화합물을 합성하는 단계; 및

(B) 상기 π-A 구조의 화합물과 전자 공여성 화합물을 반응시켜, 상기 화학식 1로 표시되는 A-π-D-π-A 구조의 화합물을 합성하는 단계;

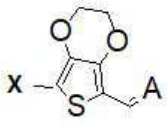
를 포함하는, 제2항에 따른 전자 받개용 유기반도체 화합물의 제조방법:

[화학식 3]



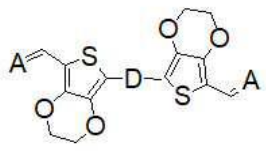

,

[화학식 4]




,

[화학식 1]



(상기 화학식 1, 3 및 4에서,

X는 H, Cl, Br, I 또는 OTf이고,

D는 $R_1$ 내지 $R_4$로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 이상의 치환기로 치환된 인다세노플루오렌(IFL, indacenofluorene), 인다세노디사이오펜(IDT, indacenodithiophene), 인다세노디시에노사이오펜(IDTT, indacenodithienothiophene), 사이클로펜타디사이오펜(CPDT, cyclopentaditiophene) 및 디시에노피란(DTP, dithienopyran)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종의 전자 도너(donor)이고,

A는 말론니트릴(malononitrile)이 치환된 인덴(indene) 및 로다닌(rhodanine)으로 구성되는 군에서 선택되는 1 이상인 전자 받개(acceptor)분자이며,

상기 $R_1$ 내지 $R_4$는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는

비치환된 헤테로고리기로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 이상이며 인접한 2개의 치환기가 축합고리를 형성하거나 형성하지 않음).

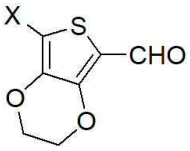
**【청구항 5】**

(a) 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 전자 수용성 화합물을 반응시켜 하기 화학식 4로 표시되는 π-A 구조의 화합물을 합성하는 단계; 및

(b) 상기 π-A 구조의 화합물과 전자 공여성 화합물을 반응시켜, 하기 화학식 2로 표시되는 D-π-A 구조의 화합물을 합성하는 단계;

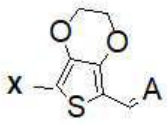
를 포함하는, 제2항에 따른 전자 받개용 유기반도체 화합물의 제조방법:

[화학식 3]



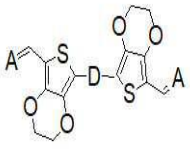

,

[화학식 4]




,

[화학식 2]




(상기 화학식 2 내지 4에서,

X는 H, Cl, Br, I 또는 OTf이고,

D는 $R_1$ 내지 $R_4$로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 이상의 치환기로 치환된 인다세노플루오렌(IFL, indacenofluorene), 인다세노디사이오펜(IDT, indacenodithiophene), 인다세노디시에노사이오펜(IDTT, indacenodithienothiophene), 사이클로펜타디사이오펜(CPDT, cyclopentaditiophene) 및 디시에노피란(DTP, dithienopyran)으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종의 전자 도너(donor)이고,

A는 말론니트릴(malononitrile)이 치환된 인덴(indene) 및 로다닌(rhodanine)으로 구성되는 군에서 선택되는 1 이상인 전자 받개(acceptor)분자이며,

상기 $R_1$ 내지 $R_4$는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 씨아노기; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 사이클로알킬기; 치환 또는 비치환된 아릴옥시기; 치환 또는 비치환된 아릴술폭시기; 치환 또는 비치환된 붕소기; 치환 또는 비치환된 알킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄킬아민기; 치환 또는 비치환된 아랄아민기; 치환 또는 비치환된 헤테로아릴아민기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 치환 또는 비치환된 플루오레닐기; 치환 또는 비치환된 카바졸기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 싸이오닐기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 에스터기; 및 N, O, S, Se, Te 원자 중 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기로 구성되는 군으로부터 선택되는 1 이상이며 인접한 2개의 치환기가 축합고리를 형성하거나 형성하지 않음).

**【청구항 6】**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 전자 받개용 유기반도체 화합물을 포함하는 유기전자소자.

**【청구항 7】**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 전자 받개용 유기반도체 화합물을 전자 받개(acceptor)로 포함하는 광활성층(active layer)을 구비한 유기태양전지.

**【청구항 8】**

제7항에 있어서,

ITO 기판;

전자 주개(donor) 및 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 유기반도체 화합물로 이루어진 전자 받개(acceptor)를 포함하는 광활성층;

산화몰리브덴($MoO_3$)를 포함하는 금속산화물층; 및

은(Ag) 전극층;이 순차적으로 적층된 인버티드(inverted) 구조인 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

**【청구항 9】**

제8항에 있어서,

상기 ITO 기판 및 상기 광활성층 사이에 산화아연(ZnO) 층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기태양전지.

# 【요약서】

## 【요약】

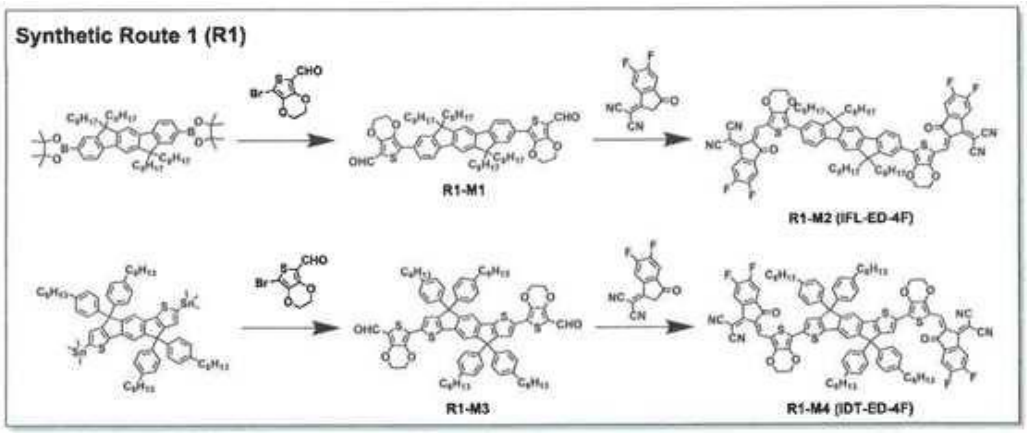
본 발명에 따르면 3,4-에틸렌디옥시사이오펜 스페이서 기반 신규 A-π-D-π-A 또는 D-π-A 구조들은 기본 주쇄의 다양한 특성을 가진 D 또는 A와 결합 된다. 이때 D 또는 A의 구조나 사이드 체인(R)을 적절하게 선택하여 도입 시, 높은 용해도와 평면성을 바탕으로 우수한 광학적 및 전기화학적 특성을 가진 전자 받개용 단분자를 얻을 수 있다. 본 발명에서 합성된 단분자는 상용 또는 문헌에 보고된 도너 고분자와 이성분을 구성하거나 상용 또는 문헌에 보고된 도너 고분자 및 단분자 조합에 삼성분으로 도입되어 벌크헤테로정션 구조의 광활성층 물질로 이용될 수 있고, 고성능 유기태양전지를 제공할 수 있다.

## 【대표도】

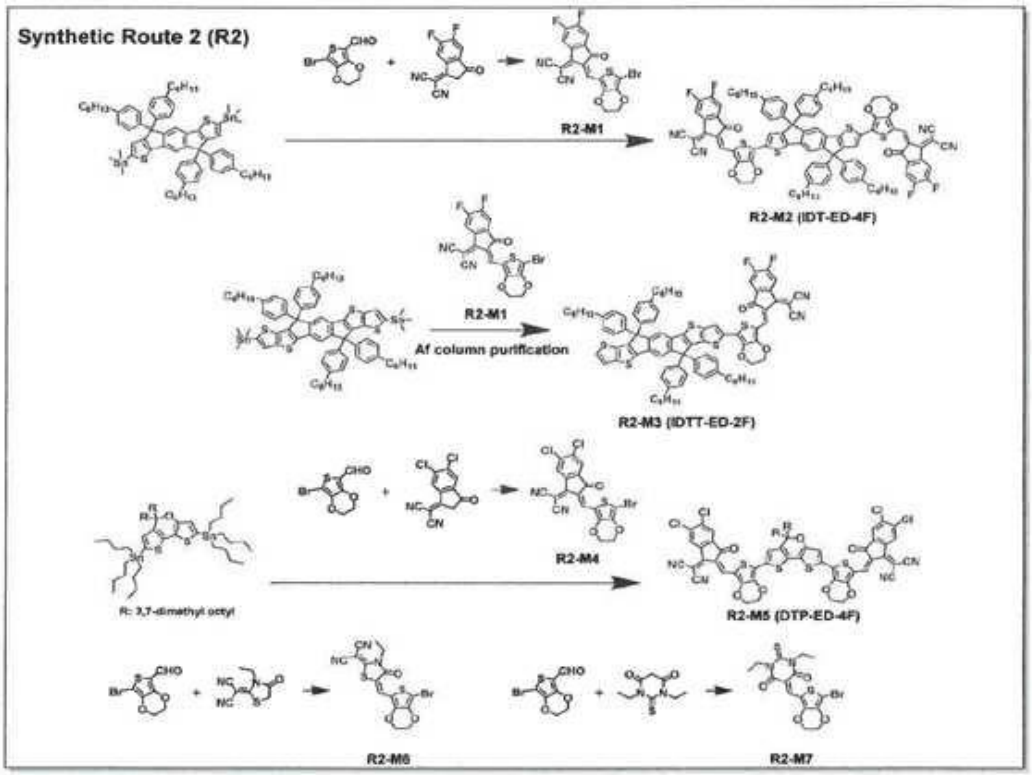
도 1

# 【도면】

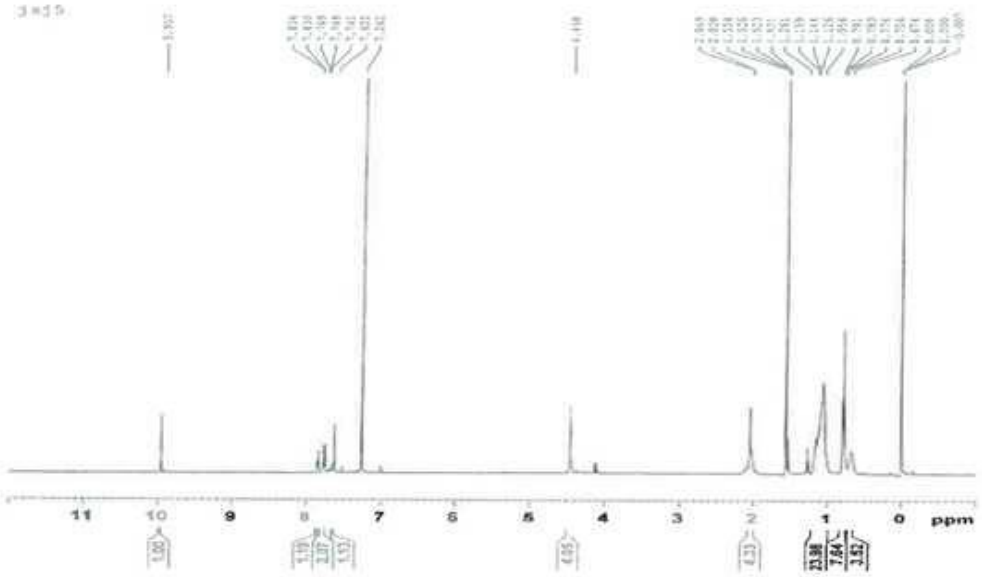
## 【도 1】


Synthetic Route 1 (R1)
R1-M1
R1-M2 (IFL-ED-4F)
R1-M3
R1-M4 (IDT-ED-4F)

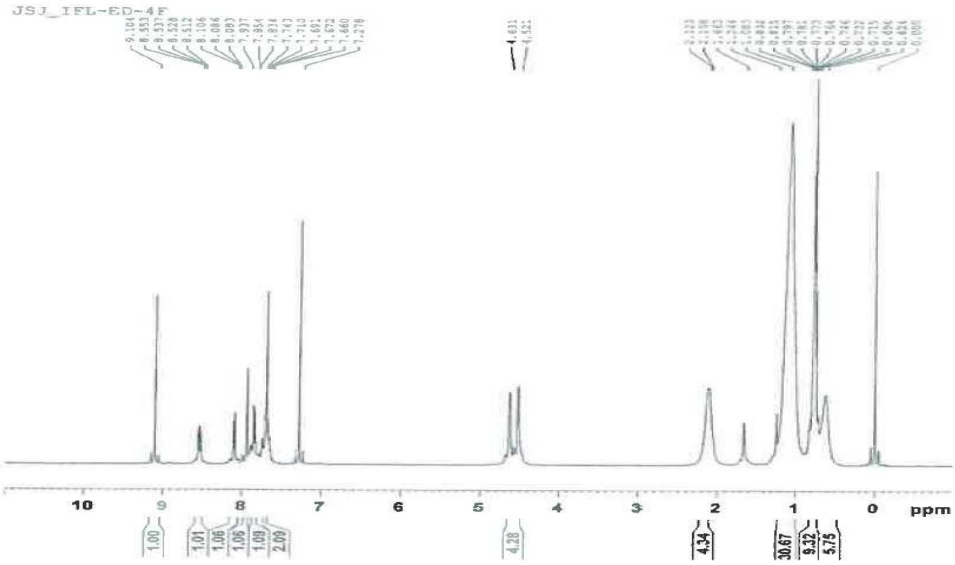
## 【도 2】


Synthetic Route 2 (R2)
R2-M1
R2-M2 (IDT-ED-4F)
R2-M1
Af column purification
R2-M3 (IDTT-ED-2F)
R2-M4
R: 3,7-dimethyl octyl
R2-M5 (DTP-ED-4F)
R2-M6
R2-M7

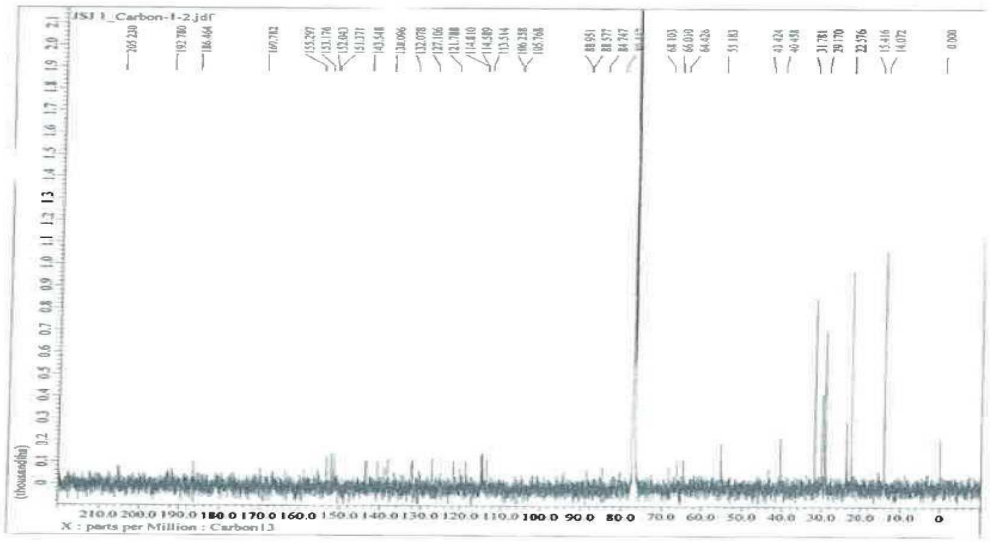
【도 3】



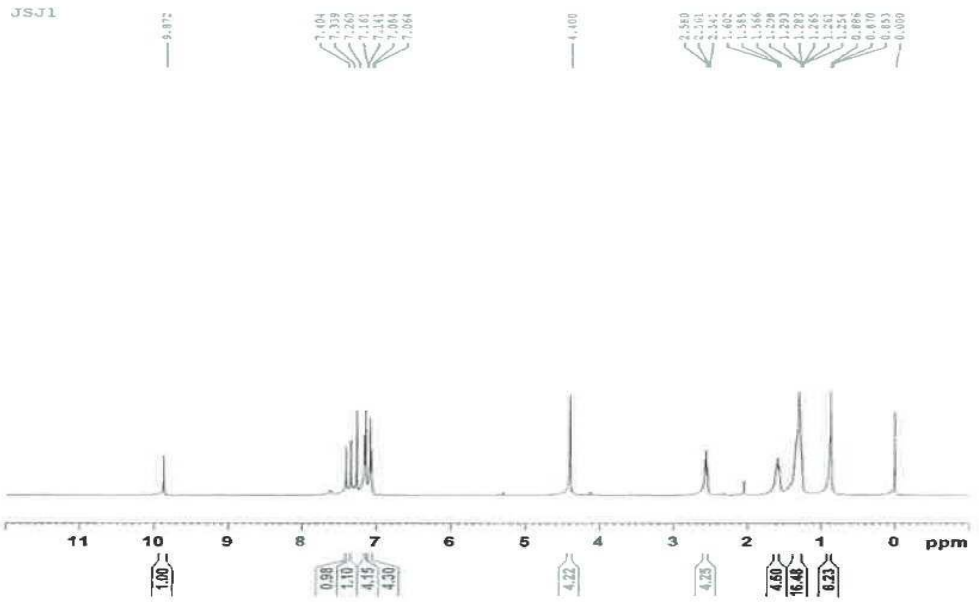

【도 4】



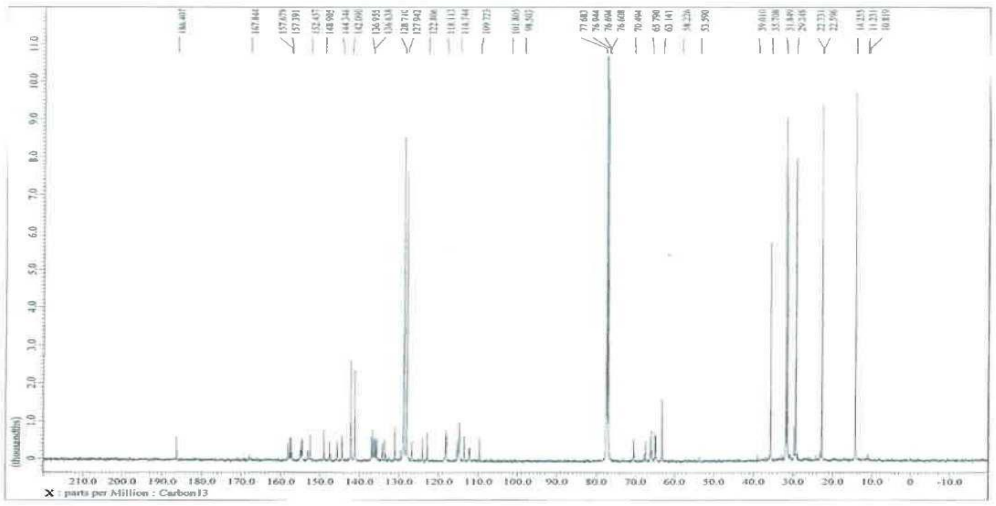
【도 5】



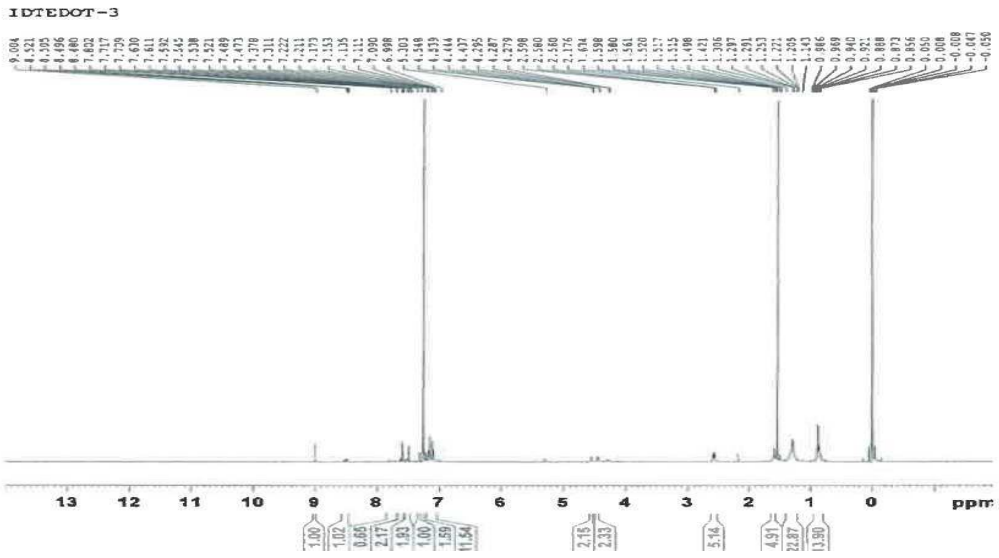

【도 6】



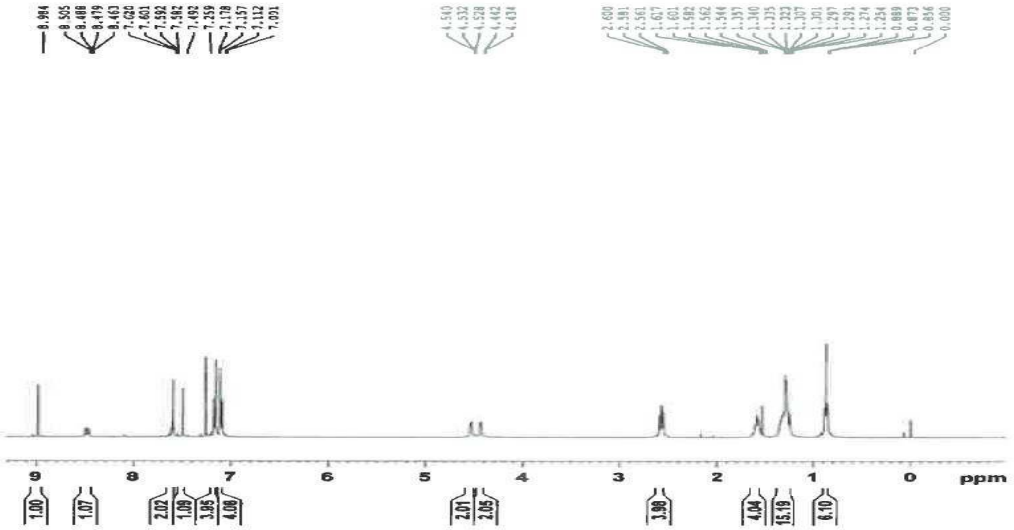
【도 7】


X : parts per Million : Carbon13

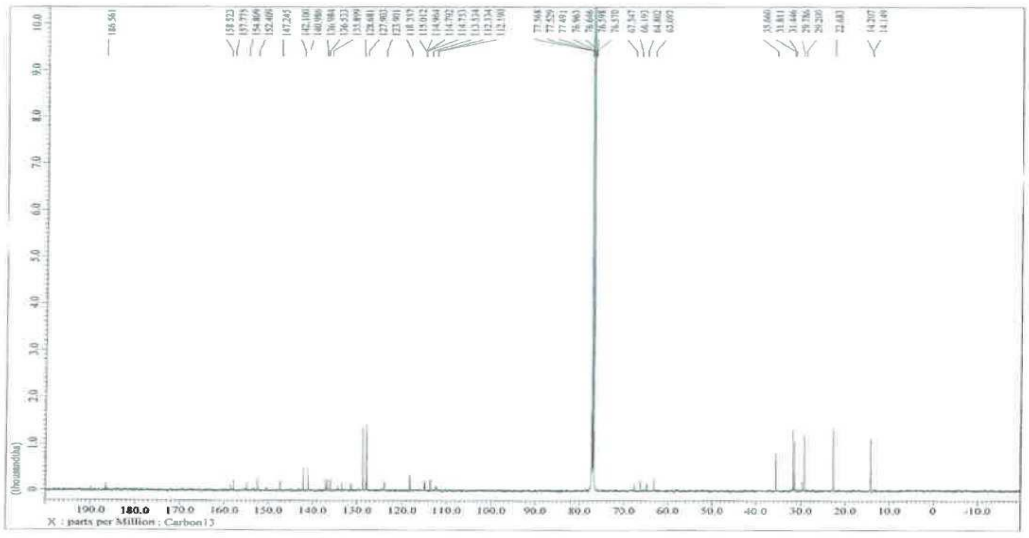
【도 8】


IDTEDOT-3
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm

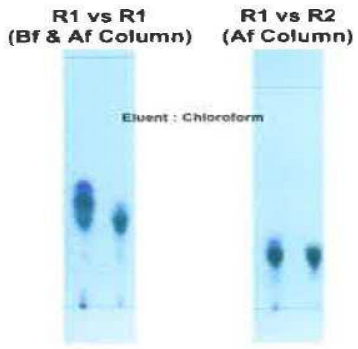
【도 9】



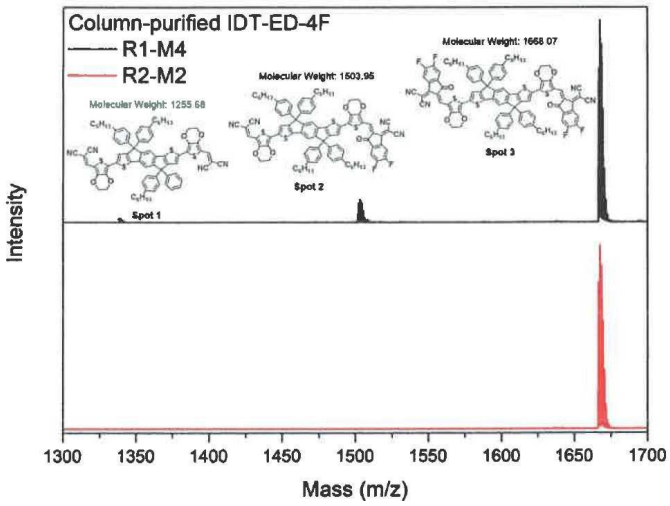
【도 10】



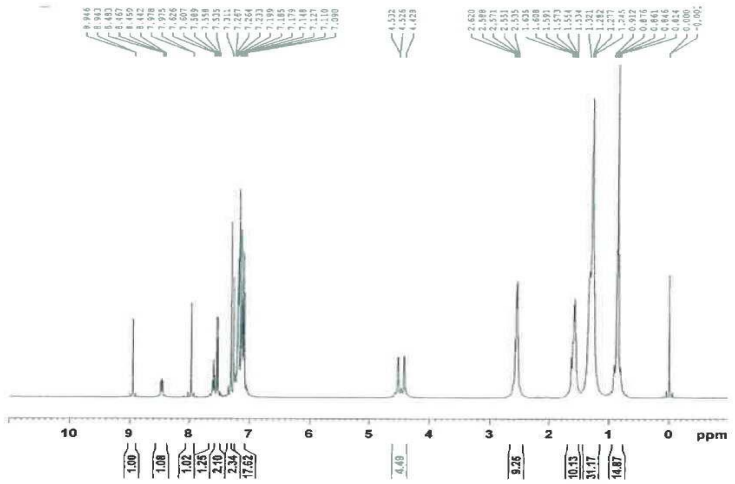
【도 11】


R1 vs R1
(Bf & Af Column)
R1 vs R2
(Af Column)
Eluent : Chloroform

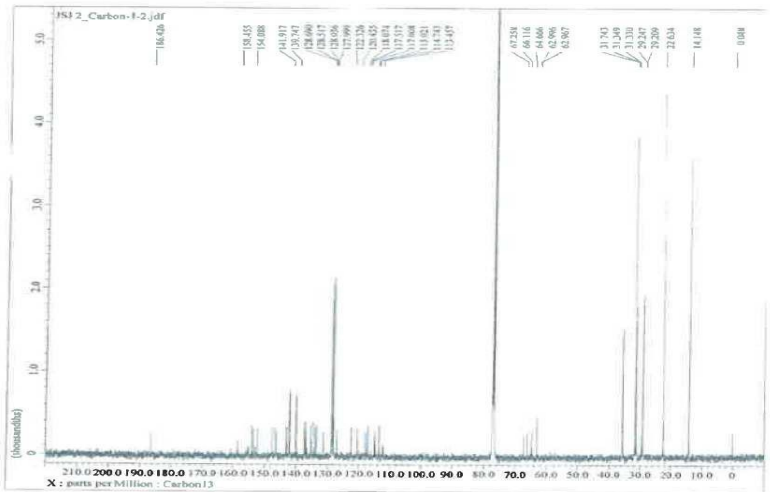
【도 12】


Column-purified IDT-ED-4F
R1-M4
R2-M2
Molecular Weight: 1255.68
Spot 1
Molecular Weight: 1503.95
Spot 2
Molecular Weight: 1668.07
Spot 3
Intensity
1300
1350
1400
1450
1500
1550
1600
1650
1700
Mass (m/z)

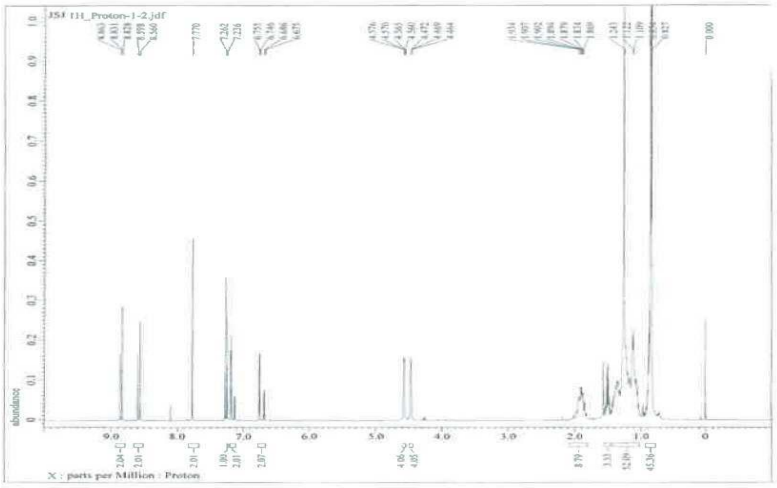
【도 13】


10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
ppm

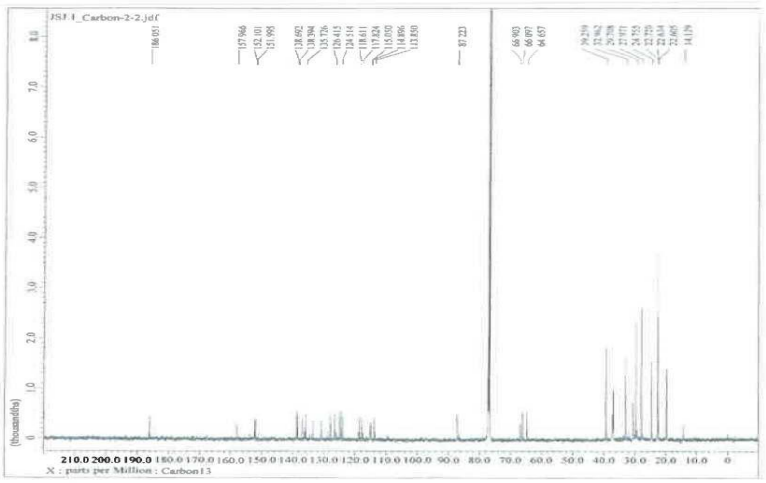
【도 14】


JSJ 2_Carbon-1-2.jdf
X : parts per Million : Carbon13

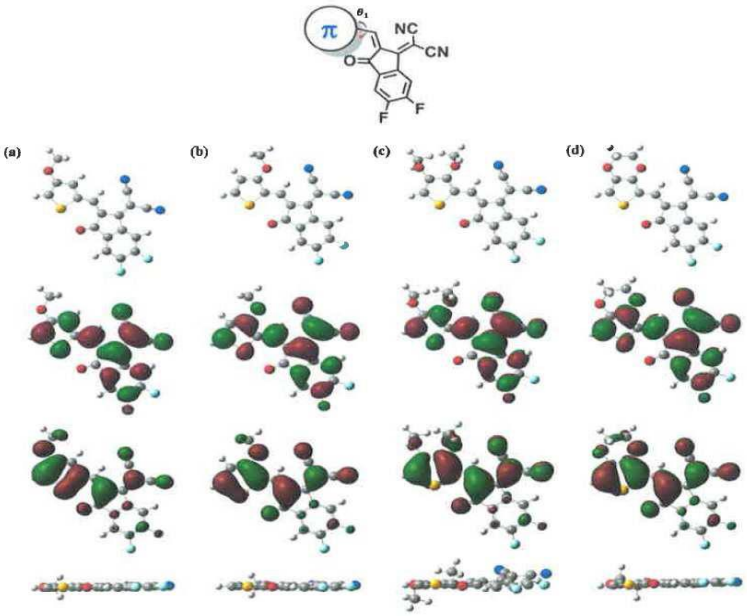
【도 15】


JSF 111_Proton-1-2.jdf
abundance
X : parts per Million : Proton

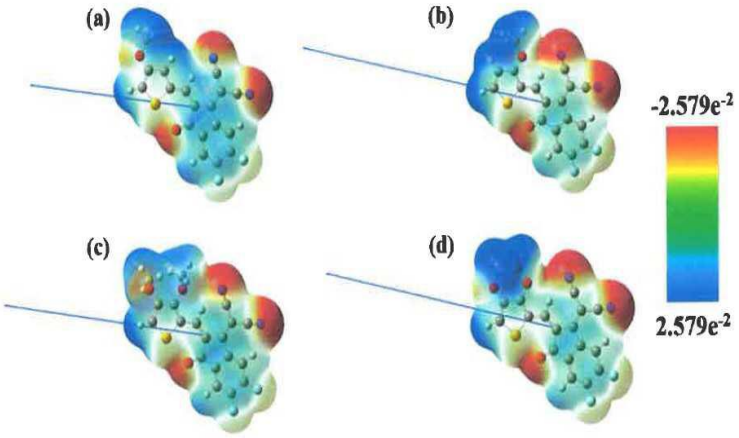
【도 16】


JSF 1_Carbon-2-2.jdf
(thousandths)
X : parts per Million : Carbon13

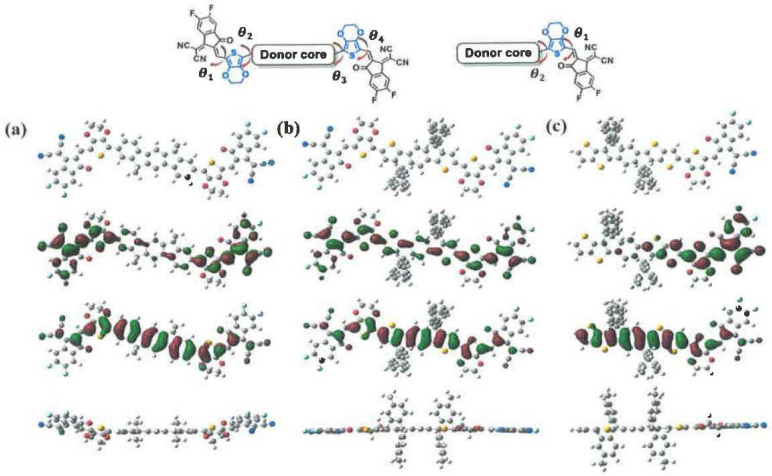
【도 17】



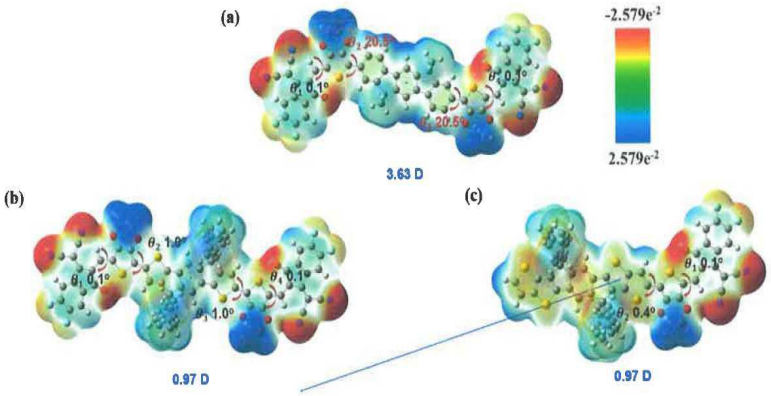

【도 18】



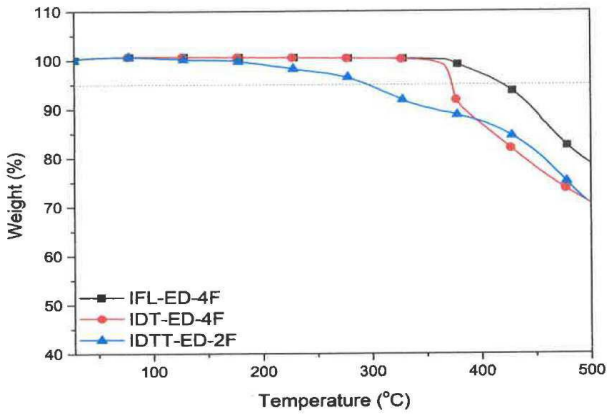
【도 19】



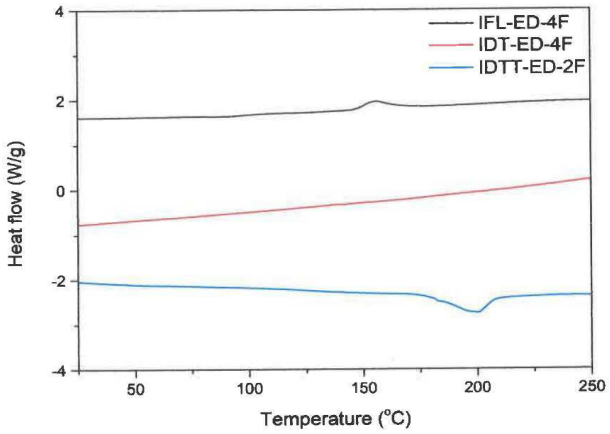

【도 20】



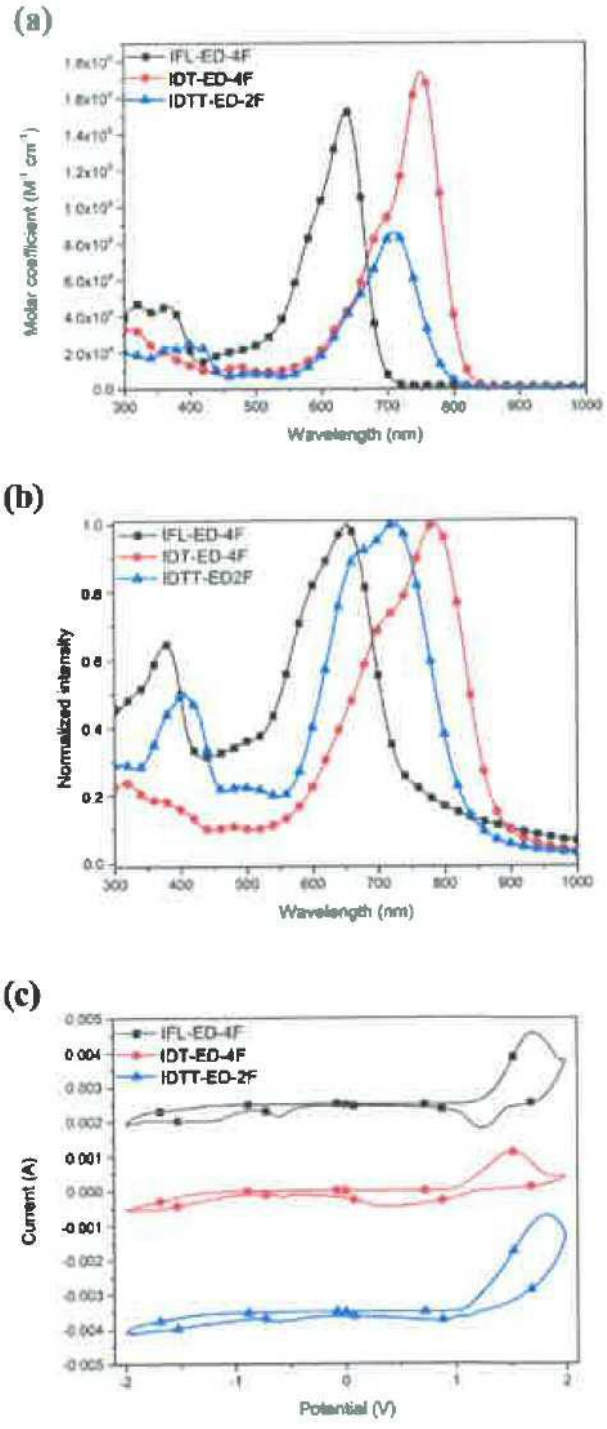
【도 21】


Weight (%)
Temperature (°C)
IFL-ED-4F
IDT-ED-4F
IDTT-ED-2F

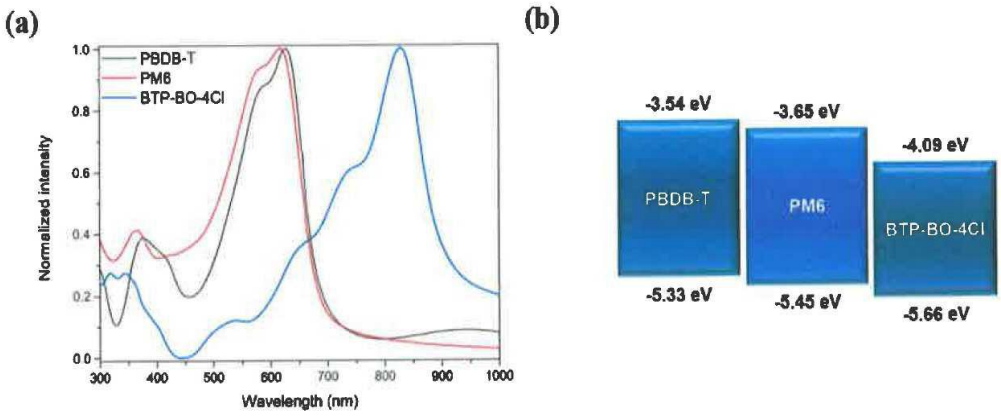
【도 22】


Heat flow (W/g)
Temperature (°C)
IFL-ED-4F
IDT-ED-4F
IDTT-ED-2F

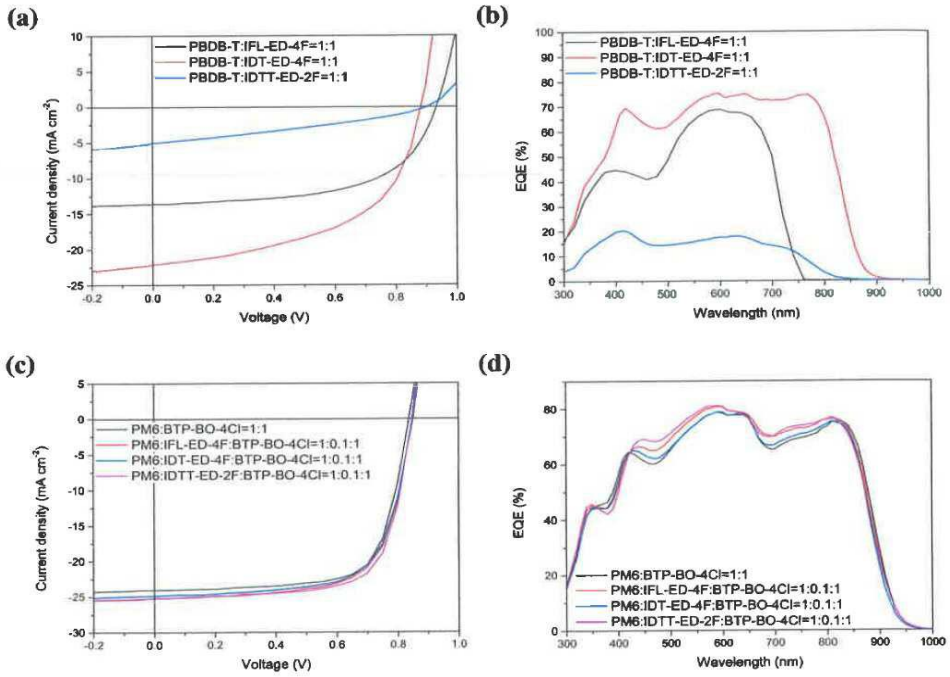
【도 23】


(a)
IFL-ED-4F
IDT-ED-4F
IDTT-ED-2F
Molar coefficient (M⁻¹ cm⁻¹)
Wavelength (nm)
(b)
IFL-ED-4F
IDT-ED-4F
IDTT-ED2F
Normalized intensity
Wavelength (nm)
(c)
IFL-ED-4F
IDT-ED-4F
IDTT-ED-2F
Current (A)
Potential (V)

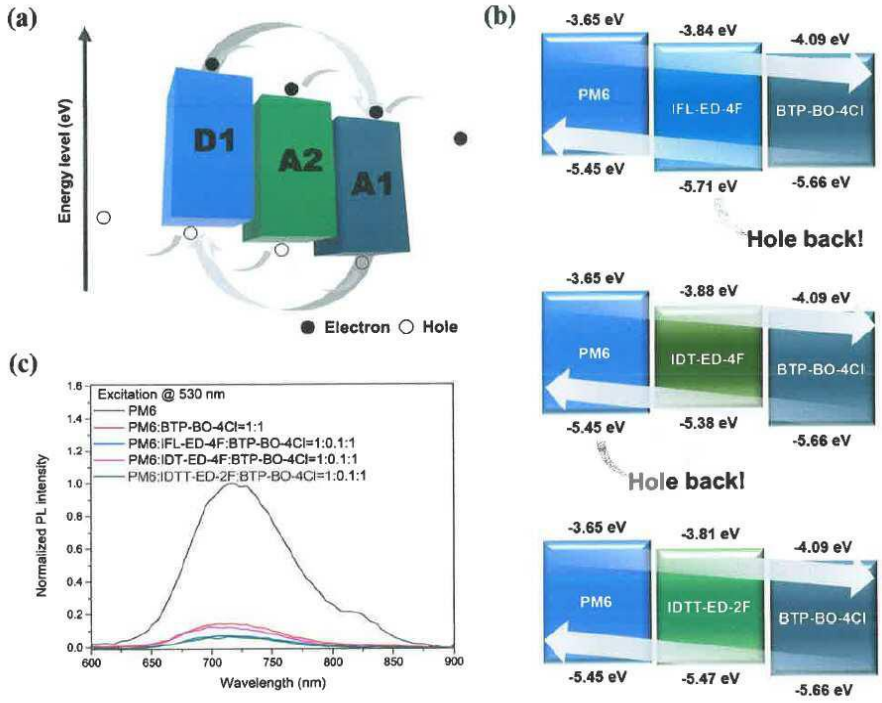
【도 24】


(a)
PBDB-T
PM6
BTP-BO-4Cl
Normalized intensity
Wavelength (nm)
(b)
-3.54 eV
-3.65 eV
-4.09 eV
PBDB-T
PM6
BTP-BO-4Cl
-5.33 eV
-5.45 eV
-5.66 eV

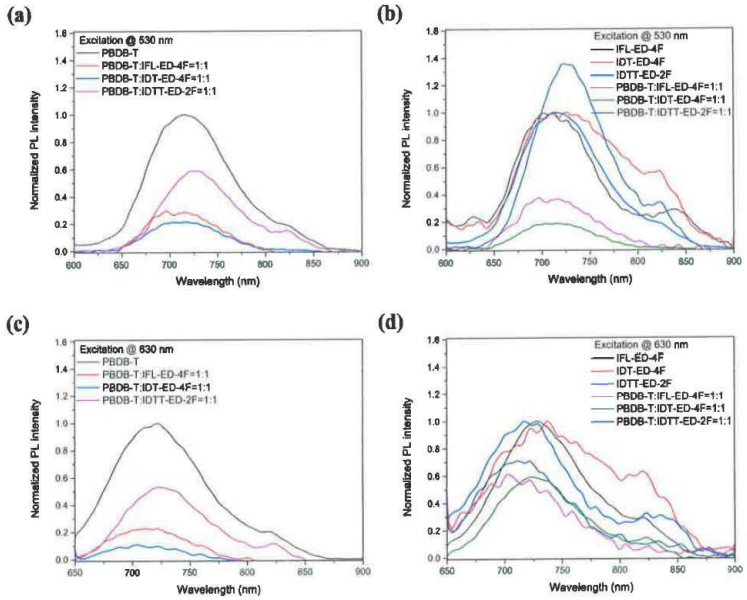
【도 25】


(a)
PBDB-T:IFL-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDT-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDTT-ED-2F=1:1
Current density (mA cm-2)
Voltage (V)
(b)
PBDB-T:IFL-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDT-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDTT-ED-2F=1:1
EQE (%)
Wavelength (nm)
(c)
PM6:BTP-BO-4Cl=1:1
PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
Current density (mA cm-2)
Voltage (V)
(d)
PM6:BTP-BO-4Cl=1:1
PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
EQE (%)
Wavelength (nm)

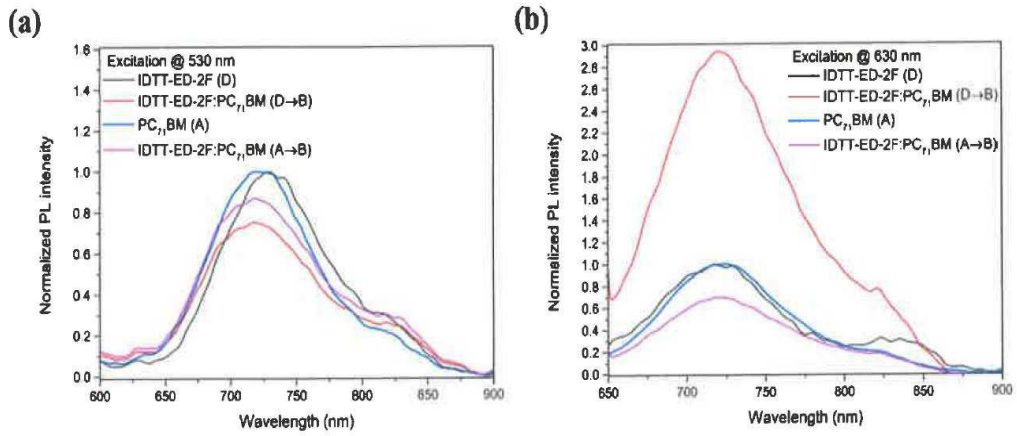
【도 26】


(a)
Energy level (eV)
D1
A2
A1
Electron
Hole
(b)
-3.65 eV
-3.84 eV
-4.09 eV
PM6
IFL-ED-4F
BTP-BO-4Cl
-5.45 eV
-5.71 eV
-5.66 eV
Hole back!
-3.65 eV
-3.88 eV
-4.09 eV
PM6
IDT-ED-4F
BTP-BO-4Cl
-5.45 eV
-5.38 eV
-5.66 eV
Hole back!
-3.65 eV
-3.81 eV
-4.09 eV
PM6
IDTT-ED-2F
BTP-BO-4Cl
-5.45 eV
-5.47 eV
-5.66 eV
(c)
Excitation @ 530 nm
PM6
PM6:BTP-BO-4Cl=1:1
PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
Normalized PL intensity
Wavelength (nm)

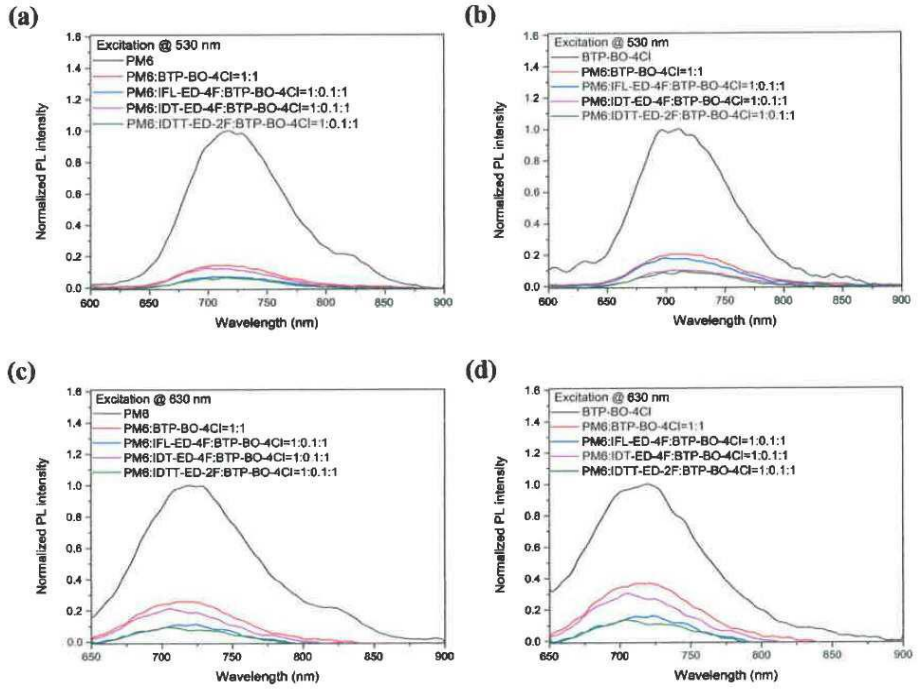
【도 27】


(a)
Excitation @ 530 nm
PBDB-T
PBDB-T:IFL-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDT-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDTT-ED-2F=1:1
Normalized PL intensity
Wavelength (nm)
(b)
Excitation @ 530 nm
IFL-ED-4F
IDT-ED-4F
IDTT-ED-2F
PBDB-T:IFL-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDT-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDTT-ED-2F=1:1
Normalized PL intensity
Wavelength (nm)
(c)
Excitation @ 630 nm
PBDB-T
PBDB-T:IFL-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDT-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDTT-ED-2F=1:1
Normalized PL intensity
Wavelength (nm)
(d)
Excitation @ 630 nm
IFL-ED-4F
IDT-ED-4F
IDTT-ED-2F
PBDB-T:IFL-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDT-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDTT-ED-2F=1:1
Normalized PL intensity
Wavelength (nm)

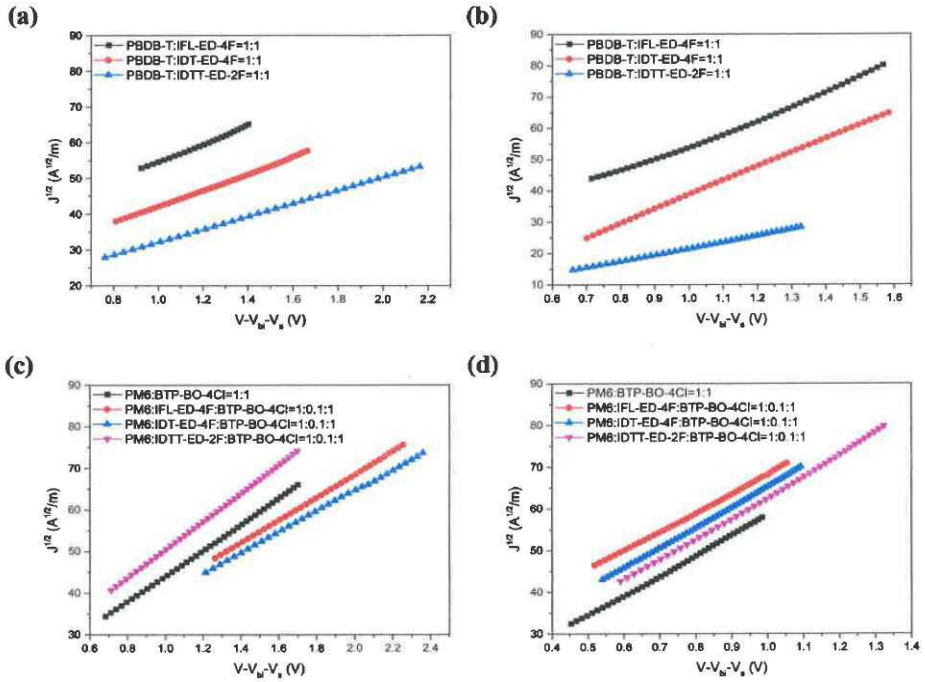
【도 28】


(a)
Excitation @ 530 nm
IDTT-ED-2F (D)
IDTT-ED-2F:PC71BM (D→B)
PC71BM (A)
IDTT-ED-2F:PC71BM (A→B)
Normalized PL intensity
Wavelength (nm)
(b)
Excitation @ 630 nm
IDTT-ED-2F (D)
IDTT-ED-2F:PC71BM (D→B)
PC71BM (A)
IDTT-ED-2F:PC71BM (A→B)
Normalized PL intensity
Wavelength (nm)

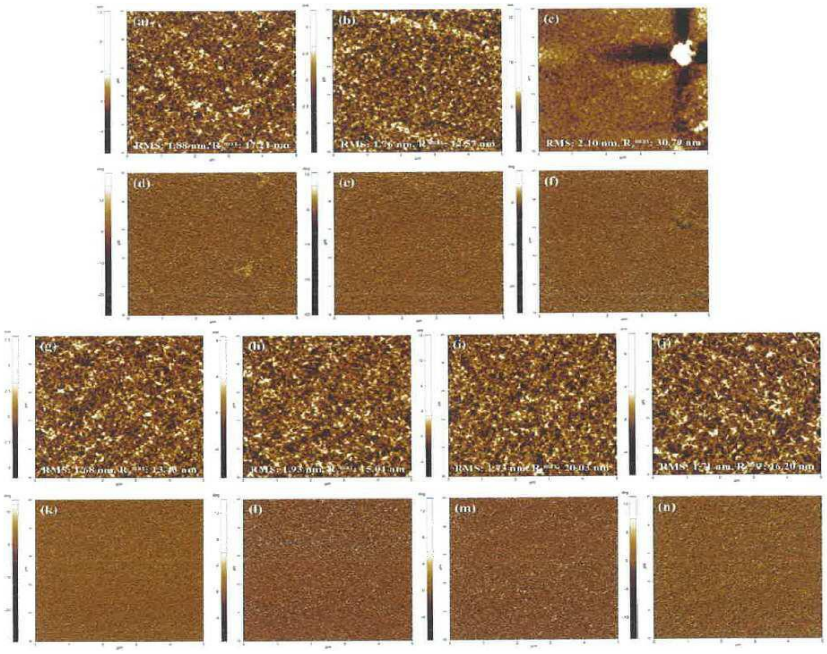
【도 29】


(a)
Excitation @ 530 nm
PM6
PM6:BTP-BO-4Cl=1:1
PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
Normalized PL intensity
Wavelength (nm)
(b)
Excitation @ 530 nm
BTP-BO-4Cl
PM6:BTP-BO-4Cl=1:1
PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
Normalized PL intensity
Wavelength (nm)
(c)
Excitation @ 630 nm
PM6
PM6:BTP-BO-4Cl=1:1
PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0 1:1
PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
Normalized PL intensity
Wavelength (nm)
(d)
Excitation @ 630 nm
BTP-BO-4Cl
PM6:BTP-BO-4Cl=1:1
PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
Normalized PL intensity
Wavelength (nm)

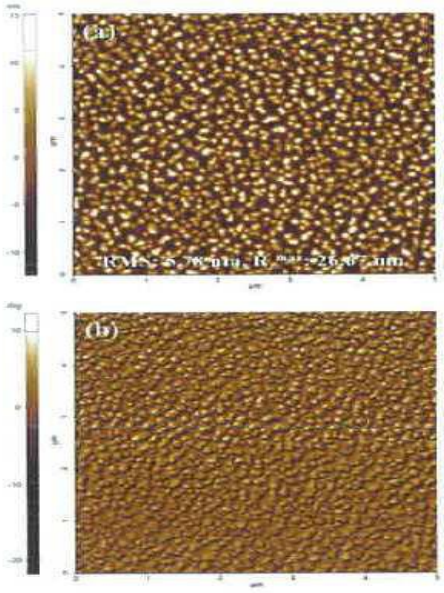
【도 30】


(a)
PBDB-T:IFL-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDT-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDTT-ED-2F=1:1
J^1/2 (A^1/2/m)
V-V_bi-V_a (V)
(b)
PBDB-T:IFL-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDT-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDTT-ED-2F=1:1
J^1/2 (A^1/2/m)
V-V_bi-V_a (V)
(c)
PM6:BTP-BO-4Cl=1:1
PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
J^1/2 (A^1/2/m)
V-V_bi-V_a (V)
(d)
PM6:BTP-BO-4Cl=1:1
PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
J^1/2 (A^1/2/m)
V-V_bi-V_a (V)

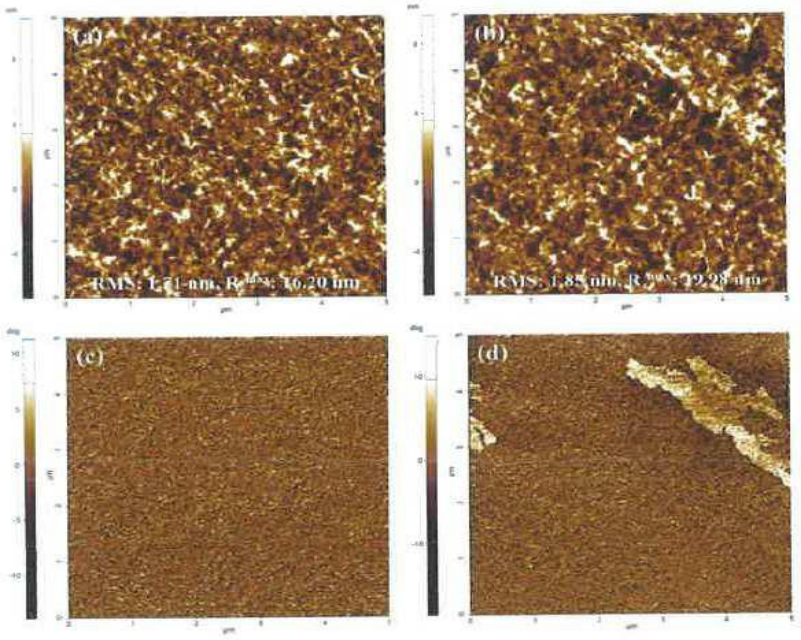
【도 31】



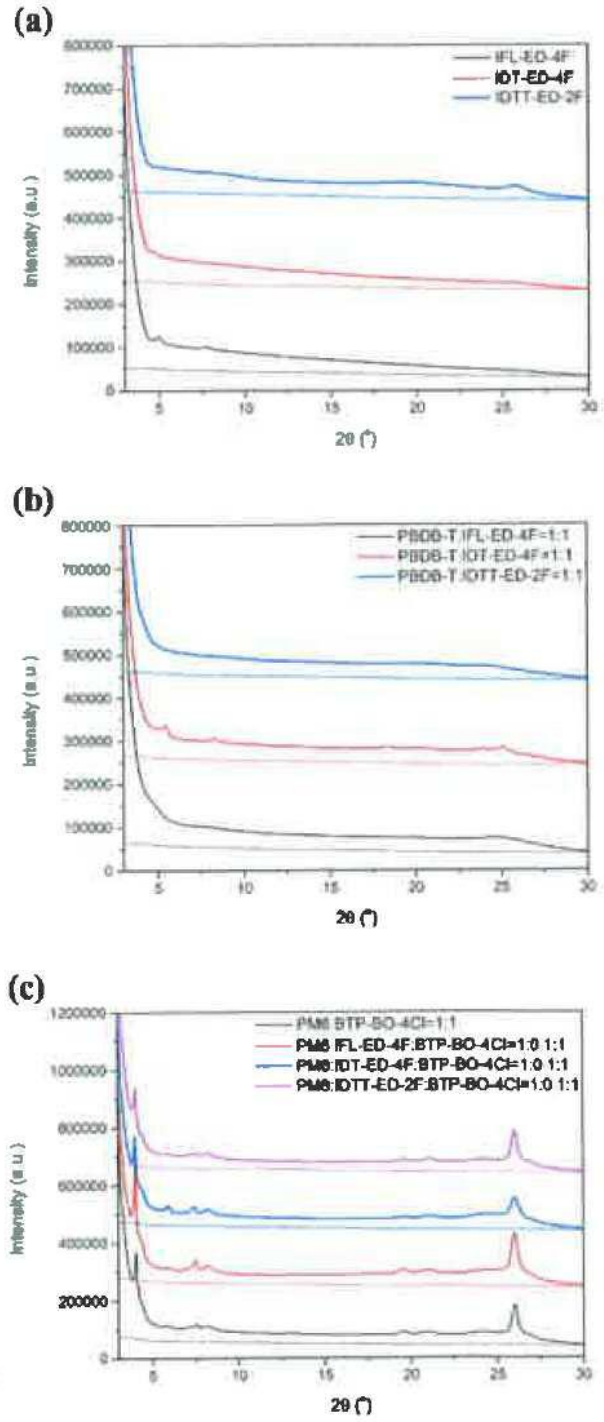
【도 32】



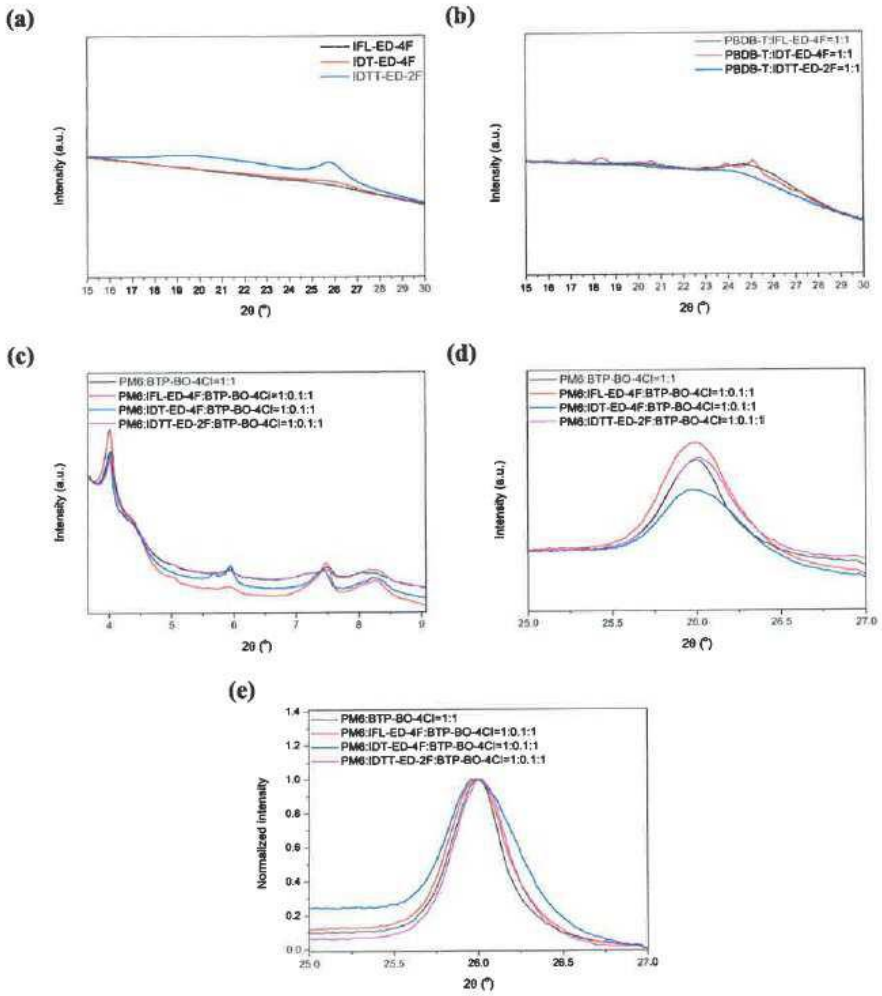

【도 33】



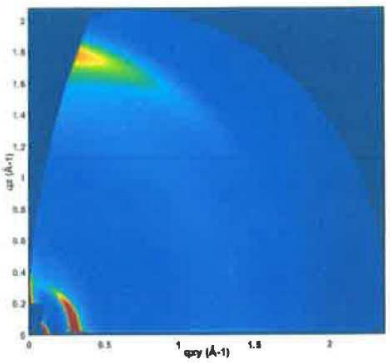
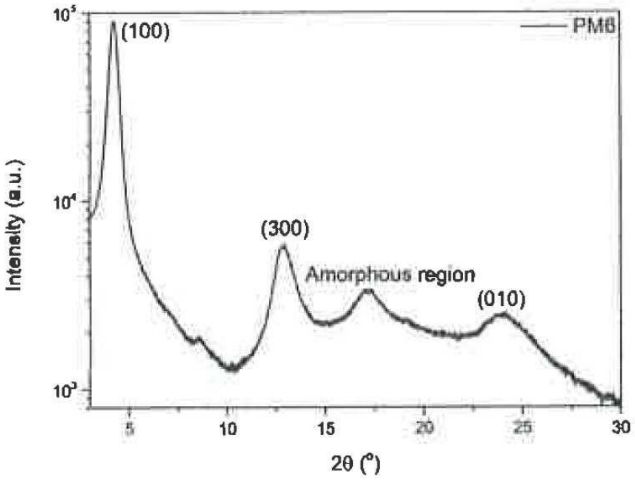
【도 34】


(a)
IFL-ED-4F
IDT-ED-4F
IDTT-ED-2F
Intensity (a.u.)
2θ (°)
(b)
PBDB-T:IFL-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDT-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDTT-ED-2F=1:1
Intensity (a.u.)
2θ (°)
(c)
PM6:BTP-BO-4Cl=1:1
PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
Intensity (a.u.)
2θ (°)

【도 35】


(a)
IFL-ED-4F
IDT-ED-4F
IDTT-ED-2F
Intensity (a.u.)
2θ (°)
(b)
PBDB-T:IFL-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDT-ED-4F=1:1
PBDB-T:IDTT-ED-2F=1:1
Intensity (a.u.)
2θ (°)
(c)
PM6:BTP-BO-4Cl=1:1
PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
Intensity (a.u.)
2θ (°)
(d)
PM6:BTP-BO-4Cl=1:1
PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
Intensity (a.u.)
2θ (°)
(e)
PM6:BTP-BO-4Cl=1:1
PM6:IFL-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDT-ED-4F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
PM6:IDTT-ED-2F:BTP-BO-4Cl=1:0.1:1
Normalized Intensity
2θ (°)

【도 36】


qz (Å-1)
qxy (Å-1)

【도 37】